

# **Caracterização e aplicação de um compósito de cortiça para punhos de bicicleta**

*João Paulo Moreira Silva*

**Dissertação de Mestrado**

Orientador na FEUP: Prof. Jorge Lino



**Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**

Junho 2016

*Em memória do meu avô Custódio.*



# Resumo

Atualmente, os materiais compósitos são alvo de uma larga investigação e utilização. Um material compósito recentemente introduzido conhecido como CPC, “Cork Polymer Composite”, vem aumentar a gama de produtos onde a cortiça está presente e vem introduzir novos produtos em mercados onde os materiais poliméricos dominam. O fator ecológico e a sustentabilidade ambiental da cortiça aumentam a relevância deste tipo de material e apresentam-no como uma possível alternativa aos materiais poliméricos mais recorrentes em diversas aplicações.

Este trabalho tem como principal intuito a caracterização de um tipo de CPC (CPC-TE50) e o estudo da sua viabilidade como material alternativo aos polímeros mais utilizados para o fabrico de punhos de bicicleta. Analisado o mercado de punhos para bicicleta, verifica-se que o TPE com nome comercial “Kraton” é o material mais vastamente utilizado, seguido pelo PVC.

Para que fosse possível caracterizar o material CPC-TE50, foram fabricados provetes de tração normalizados através do processo de moldação por injeção. Foram realizados ensaios normalizados de dureza, densidade, tração, índice de fluidez (MFI) e resistência à abrasão.

Foi realizado um estudo comparativo entre o CPC-TE50, o TPE (Kraton) e o PVC. Foram realizados ensaios normalizados de dureza e densidade, ensaios térmicos não normalizados, um ensaio não normalizado de exposição a radiação UV e testes qualitativos de usabilidade. Foram ainda realizados ensaios de homologação para os punhos em CPC-TE50 e foi feita uma análise de custos associados à utilização de cada material.

O CPC-TE50 demonstra ser um material viável como uma alternativa mais sustentável às soluções poliméricas vastamente utilizadas no fabrico de punhos para bicicleta.

## Palavras-Chave

Cortiça, CPC, Punhos de bicicleta, TPE, Kraton, SEBS, PVC, Ensaio Normalizado, Sustentabilidade, Moldação por Injeção.

# Abstract

Nowadays, composite materials are the focus of a wide research and use. A composite material recently introduced known as CPC, "Cork Polymer Composite", is increasing the range of products where cork is present and is also introducing new products in markets where polymeric materials are dominant. The ecological and environmental sustainability factors related to the use cork increase the relevance of this type of material and also present it as a possible alternative to more recurring polymeric materials in many applications.

The main objective of this work is to characterize a type of CPC (CPC-TE50) and study its viability as an alternative material to the most used polymers in the manufacturing of bicycle grips. After researching the market for bicycle grips, it appears that the TPE with the trade name "Kraton" is the most widely used material, followed by the PVC.

To make it possible characterizing the CPC-TE50, standard tensile test specimens were made by the injection moulding process. Standard tests such as hardness, density, tensile, melt flow index (MFI) and abrasion resistance were performed.

A comparative study was conducted among the CPC-TE50, the TPE (Kraton) and the PVC. Standard tests of hardness and density, non-standard thermal tests, an UV radiation exposure non-standard test and qualitative usability tests were performed. Certification tests for the CPC-TE50 grips and an analysis of costs associated with the use of each material were also made.

## Keywords

Cork, CPC, Bicycle Grips, TPE, Kraton, SEBS, PVC, Standard Tests, Sustainability, Injection Moulding.

# Agradecimentos

Apesar de uma dissertação ser fundamentalmente um trabalho individual, existem pessoas cuja contribuição foi importante para o desenvolvimento desta. Quero agora dar uma palavra de agradecimento a essas pessoas.

Aos meus orientadores, Prof. Jorge Lino da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Eng.<sup>o</sup> Nuno Faria e Eng.<sup>o</sup> Eduardo Jantarada da Corkyn Composites, por todo o tempo dispensado e pela ajuda fundamental à realização desta dissertação.

À Eng.<sup>a</sup> Cláudia Lopes e ao Sr. Ramiro Soares do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da FEUP, pela ajuda disponibilizada durante o fabrico dos provetes normalizados necessários.

À Sr.<sup>a</sup> Emília Soares do Departamento de Engenharia Mecânica da FEUP, pela ajuda disponibilizada durante as medições de dureza e densidade dos materiais estudados.

Ao Prof. João Nunes e ao Eng.<sup>o</sup> Maurício Malheiro da Escola de Engenharia da Universidade do Minho, pela disponibilização das normas essenciais para a realização dos diversos ensaios e pelo auxílio na realização e interpretação do ensaio MFI.

Aos meus pais, José e Alice Silva, por toda a motivação, apoio e carinho.

À minha namorada, Mariana Ferreira, por toda a paciência, compreensão, motivação, apoio, carinho e pela ajuda na edição e adaptação de várias das figuras presentes nesta dissertação.

Aos meus amigos, André Ramos, Diogo Pereira, João Nogueira e José Teixeira, pelo companheirismo e pela ajuda sempre que foi necessária.

A todas estas pessoas, mais uma vez, o meu sincero e humilde obrigado.

# Conteúdo

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Conteúdo</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ix</b>
<b>Siglas</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Contextualização . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	1
1.3 Organização . . . . .	1
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Introdução . . . . .	3
2.2 Mercado de punhos para bicicleta . . . . .	3
2.3 Polímeros . . . . .	4
2.3.1 Sinopse histórica . . . . .	4
2.4 Kraton . . . . .	5
2.4.1 História . . . . .	5
2.4.2 Polímeros Kraton . . . . .	7
2.4.2.1 Kraton D (SBS, SIS) . . . . .	7
2.4.2.2 Kraton G (SEBS, SEPS) . . . . .	9
2.5 PVC . . . . .	10
2.5.1 Sinopse histórica . . . . .	12
2.6 Polímeros: saúde pública, impacto ambiental, sustentabilidade e futuro . .	13
2.6.1 Saúde pública . . . . .	13
2.6.2 Impacto ambiental . . . . .	14
2.6.3 Sustentabilidade e futuro . . . . .	17
2.7 Cortiça . . . . .	17
2.7.1 Sinopse histórica . . . . .	20

## CONTEÚDO

2.7.2	Materiais compósitos de cortiça . . . . .	20
2.7.3	Cortiça: sustentabilidade e design . . . . .	22
2.7.3.1	Sustentabilidade . . . . .	22
2.7.3.2	Design . . . . .	23
2.8	Moldação por injeção . . . . .	24
2.8.1	Sinopse histórica e avanços tecnológicos . . . . .	24
2.8.2	Sequência do processo de moldação por injeção . . . . .	26
2.8.3	Variáveis do processo de moldação por injeção . . . . .	27
2.8.3.1	Perfil de temperaturas no cilindro de plasticização . . . . .	28
2.8.3.2	Temperatura do molde . . . . .	29
2.8.3.3	Velocidade de injeção . . . . .	30
2.8.3.4	Pressão de injeção . . . . .	30
2.8.3.5	Velocidade de rotação do parafuso . . . . .	31
2.8.3.6	Contra-pressão . . . . .	31
2.8.3.7	Tempo de arrefecimento . . . . .	32
2.8.4	Moldação por bi-injeção . . . . .	32
2.9	Homologação de punhos para bicicleta . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Trabalho Experimental</b>	<b>37</b>
3.1	Introdução . . . . .	37
3.2	Moldação por injeção de provetes normalizados . . . . .	37
3.3	Caracterização do CPC-TE50 . . . . .	43
3.3.1	Ensaio: Métodos e equipamentos . . . . .	43
3.3.1.1	Dureza . . . . .	43
3.3.1.2	Densidade . . . . .	43
3.3.1.3	Tensão de rotura e extensão após rotura: ensaios de tração	45
3.3.1.4	Índice de fluidez (MFI) . . . . .	47
3.3.1.5	Resistência à abrasão . . . . .	48
3.3.2	Ensaio: Resultados . . . . .	50
3.3.2.1	Dureza . . . . .	50
3.3.2.2	Densidade . . . . .	51
3.3.2.3	Tensão de rotura e extensão após rotura: ensaios de tração	52
3.3.2.4	Índice de fluidez (MFI) . . . . .	56
3.3.2.5	Resistência à abrasão . . . . .	57
3.4	Viabilidade do CPC-TE50 como material para punhos de bicicleta . . . . .	58
3.4.1	Ensaio: Métodos e equipamentos . . . . .	59
3.4.1.1	Dureza . . . . .	59
3.4.1.2	Densidade . . . . .	59
3.4.1.3	Ensaio térmico . . . . .	59
3.4.1.4	Teste qualitativo de usabilidade . . . . .	60
3.4.1.5	Radiação solar e o envelhecimento dos materiais . . . . .	61
3.4.1.6	Homologação dos punhos em CPC-TE50 . . . . .	61
3.4.2	Ensaio: Resultados . . . . .	63
3.4.2.1	Dureza . . . . .	63

## CONTEÚDO

3.4.2.2	Densidade . . . . .	64
3.4.2.3	Ensaio térmico . . . . .	65
3.4.2.4	Teste qualitativo de usabilidade . . . . .	68
3.4.2.5	Radiação solar e o envelhecimento dos materiais . . . . .	70
3.4.2.6	Homologação dos punhos em CPC-TE50 . . . . .	70
3.4.3	Análise de custos dos materiais . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>71</b>
<b>5</b>	<b>Trabalhos Futuros</b>	<b>72</b>
	<b>Referências</b>	<b>72</b>
	<b>Anexo A</b>	<b>78</b>
	<b>Anexo B</b>	<b>86</b>
	<b>Anexo C</b>	<b>89</b>
	<b>Anexo D</b>	<b>93</b>
	<b>Anexo E</b>	<b>95</b>

# Lista de Figuras

2.1	Número de punhos (num total de 64 punhos) em que o material referido está presente na sua composição. . . . .	4
2.2	Estrutura e organização mundial da Kraton Polymers (adaptada) (Kraton Polymers, 2016g). . . . .	7
2.3	Componente de bicicleta: punho de TPE (Kraton G) (Herrmans, 2016). . . . .	10
2.4	Componente de bicicleta: punho de PVC (Herrmans, 2016). . . . .	12
2.5	Locais onde foram recolhidas as amostras (número de resíduos por km <sup>2</sup> , representados no lado direito) (Eriksen et al., 2014). . . . .	15
2.6	Resultados obtidos (número de resíduos por km <sup>2</sup> , representados no lado direito) após modelação computacional oceanográfica (Eriksen et al., 2014). . . . .	16
2.7	Cortiça: matéria-prima e respetivas células (APCOR, 2015b). . . . .	18
2.8	Presença mundial da cortiça (APCOR, 2015a). . . . .	19
2.9	Componente de bicicleta: punho de CPC (Herrmans, 2016). . . . .	19
2.10	Ilustração exemplo de uma máquina de moldação por injeção de parafuso (adaptada) (Maxim Integrated, 2015). . . . .	26
2.11	Sequência do processo de moldação por injeção (Cunha, 2003). . . . .	27
2.12	Perfil típico de temperaturas ao longo de um cilindro de plasticização (Cunha, 2003). . . . .	29
2.13	Pressão hidráulica e pressão efetiva aplicada sobre o material (Cunha, 2003). . . . .	31
2.14	Regulação da contra-pressão de uma máquina injetora hidráulica (Cunha, 2003). . . . .	32
2.15	Exemplo de um punho de bicicleta em CPC e TPE (Kraton) produzido pelo processo de moldação por bi-injeção (Herrmans, 2016). . . . .	33
2.16	Ilustração de um equipamento de moldação por bi-injeção (adaptada) (Cao et al., 2015). . . . .	34
2.17	Esquema exemplo do mecanismo utilizado para os ensaios de homologação de punhos para bicicleta. 1 - punho; 2 - guiador; 3 - acessório de desmontagem; 4 - anel de engate; 5 - folga (ISO 4210-5, 2014). . . . .	35
2.18	Montagem do tipo A e B (ISO 4210-2, 2014). . . . .	36
3.1	Máquina de moldação por injeção e molde de provetes do tipo 1B da norma ISO 527-2:1996. . . . .	38
3.2	Provete 1B (ISO 527-2, 1996). . . . .	38
3.3	Zonas de controlo de temperatura (adaptada) (BOY, 2002). . . . .	40
3.4	Temperaturas de injeção. . . . .	42
3.5	Provetes obtidos com o processo de moldação por injeção. . . . .	42

## LISTA DE FIGURAS

3.6	Instrumento de medição de dureza Shore A da marca SAUTER (HBA 100-0) e o tipo de penetrador utilizado. . . . .	43
3.7	Balança de medição de densidade da marca Mettler, modelo H31AR. . . .	45
3.8	Máquina de ensaios de tração TIRA Test 2705 e garras de fixação com mordentes em cunha. . . . .	46
3.9	Equipamento da Escola de Engenharia da Universidade do Minho da marca CEAST, modelo Melt Flow TG. . . . .	47
3.10	Esquema típico de um equipamento de teste MFI (adaptada) (ISO 1133, 1997). . . . .	48
3.11	Abrasímetro do Centro Tecnológico do Calçado de Portugal da marca Pegasil. . . . .	49
3.12	Esquema típico de um equipamento de teste de resistência à abrasão (adaptada) (ISO 20871, 2001). . . . .	50
3.13	Ensaio de tração da iteração de temperaturas 4. . . . .	53
3.14	Variação da tensão de rotura das diferentes iterações de temperaturas utilizadas. . . . .	55
3.15	Variação da extensão após rotura das diferentes iterações de temperaturas utilizadas. . . . .	55
3.16	Punhos em CPC-TE50 (a), TPE (Kraton) (b) e PVC (c). . . . .	58
3.17	Termopar do tipo “K” da marca TME e termómetro digital da marca RS (modelo 1313). . . . .	60
3.18	Equipamento de radiação UV utilizado. . . . .	61
3.19	Banco de ensaios estáticos da ABIMOTA para homologação de punhos para bicicletas. . . . .	62
3.20	Punhos montados no guiador utilizado para os ensaios de homologação. .	62
3.21	Punhos ensaiados. . . . .	63
3.22	Medições de temperatura dos três punhos após submersão. . . . .	65
3.23	Medições de temperatura dos três punhos após refrigeração. . . . .	66
3.24	Medições de temperatura dos três punhos com exposição solar (7 de Junho de 2016, 17 horas). . . . .	67
3.25	Medições de temperatura dos três punhos com exposição solar (8 de Junho de 2016, 16 horas). . . . .	68
3.26	Médias obtidas do teste qualitativo de usabilidade. . . . .	69



# Lista de Tabelas

2.1	Tabela de propriedades: SBS (CES EduPack 2015).	8
2.2	Tabela de propriedades: SIS (CES EduPack 2015).	9
2.3	Tabela de propriedades: SEBS (CES EduPack 2015).	10
2.4	Tabela de propriedades: PVC (rígido, semi-rígido) (CES EduPack 2015)	11
2.5	Tabela de propriedades: PVC (flexível e elastómero-PVC) (CES EduPack 2015)	12
2.6	Tabela de propriedades: cortiça (baixa e alta densidade) (CES EduPack 2015).	18
3.1	Provete 1B: dimensões em mm (ISO 527-2, 1996).	39
3.2	Parâmetros de injeção utilizados.	40
3.3	Temperaturas de injeção.	41
3.4	Pesagens das amostras antes e depois da absorção de água.	44
3.5	Resultados obtidos após medições de dureza do CPC-TE50 (valores em Shore A).	51
3.6	Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a dureza do CPC-TE50.	51
3.7	Medições realizadas e resultados obtidos de densidade do CPC-TE50.	52
3.8	Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a dureza do CPC-TE50.	52
3.9	Dimensões dos provetes ensaiados e resultados obtidos nos ensaios de tração.	54
3.10	Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a tensão de rotura e extensão após rotura do CPC-TE50.	56
3.11	Pesagens das amostras cortadas do extrudido.	56
3.12	Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para o índice de fluidez.	56
3.13	Valores obtidos no ensaio de resistência à abrasão.	57
3.14	Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a resistência à abrasão.	57
3.15	Dimensões gerais dos punhos utilizados.	59
3.16	Resultados obtidos após medições de dureza do TPE (Kraton), PVC e CPC-TE50 (valores em Shore A).	64
3.17	Medições realizadas e resultados obtidos de densidade do TPE (Kraton), PVC e CPC-TE50.	64
3.18	Variação da temperatura exterior dos punhos após submersão.	65

## *LISTA DE TABELAS*

3.19	Variação da temperatura exterior dos punhos após refrigeração. . . . .	66
3.20	Dados recolhidos no teste qualitativo de usabilidade. . . . .	69
3.21	Preços dos materiais: CPC-TE50, TPE (Kraton) e PVC flexível. . . . .	70

# Siglas

BPA	Bisphenol A
CPC	Cork Polymer Composite
CR	Chloroprene Rubber
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalate
ECPC	Electrically Conductive Polymer Composites
EUA	Estados Unidos da América
EVA	Ethylene-vinyl Acetate
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
HDPE	High Density Polyethylene
HMPSA	Hot-melt Pressure Sensitive Adhesives
HPC	Hydroxypropylcellulose
MDF	Medium Density Fibreboard
MFI	Melt flow index
MFR	Melt flow rate
NBR	Nitrile Rubber
PCDD	Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins
PCDF	Polychlorinated Dibenzofurans
PCL	Polycaprolactone
PHA	Polyhydroxylalkanoate
PHBV	Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate
PLA	Polylactic Acid
PLLA	Poly(l-lactic acid)
pPVC	Plasticised Polyvinyl Chloride

PS	Polystyrene
PVC	Polyvinyl Chloride
REX	Reactive Extrusion
SBC	Styrene-butadiene Copolymer
SBR	Styrene-butadiene Rubber
SBS	Styrene-butadiene-styrene
SEBS	Styrene-ethylene-butylene-styrene
SEPS	Styrene-ethylene-propylene-styrene
SIS	Styrene-isoprene-styrene
SPCL	Starch-poly-epsilon-caprolactone
TDDS	Transdermal Drug Delivery System
TPE	Thermoplastic Elastomer
TPU	Thermoplastic Polyurethane
uPVC	Unplasticised Polyvinyl Chloride
UV	Ultraviolet

# 1 Introdução

## 1.1 Contextualização

Atualmente, os materiais compósitos são largamente investigados e utilizados. Um material compósito recentemente introduzido resulta da combinação de um polímero com cortiça, também conhecido como CPC, “Cork Polymer Composite”.

Os CPCs permitem aumentar a gama de produtos onde a cortiça está presente e introduzir produtos em mercados dominados por materiais poliméricos. Este material, em associação com o processo de moldação por injeção, produz formas 3D de maior precisão dimensional e produtos de maior robustez mecânica, quando em comparação com produtos compostos exclusivamente por cortiça. O fator ecológico e sustentabilidade ambiental da cortiça aumentam a relevância deste tipo de material nas mais diversas utilizações.

Este projeto nasceu do desejo da empresa Corkyn Composites querer estudar e utilizar os CPCs como material alternativo aos polímeros utilizados no mercado de componentes de ciclismo, mais especificamente nos punhos para bicicletas. Ao mesmo tempo, esse estudo permitiria estabelecer barreiras explícitas para engenheiros, designers, arquitetos ou investigadores, quanto às aplicações deste material.

## 1.2 Objetivos

Atendendo ao mercado de punhos para bicicletas atualmente dominado por materiais poliméricos, considerando as propriedades que os CPCs oferecem e o aspeto ecológico inerente nestes novos compósitos, os objetivos deste trabalho são:

- Caracterizar um tipo de CPC através da determinação das suas propriedades mais relevantes, considerando que a sua aplicação será dirigida a artigos de uso manual, nomeadamente punhos para bicicleta;
- Estudar a viabilidade do CPC como material alternativo aos polímeros mais utilizados no mercado de punhos para bicicleta.

## 1.3 Organização

Este trabalho é composto por duas partes. A primeira parte é dedicada ao enquadramento geral. É realizada uma revisão bibliográfica com o objetivo de determinar o estado da arte dos aspetos relevantes, como o estado atual do mercado de punhos para bicicleta, os polímeros dominantes nessa área e o impacto ambiental que estes provocam, a cortiça, a

## *1 Introdução*

investigação e desenvolvimento dos CPCs, a sustentabilidade dos materiais utilizados e futuro das suas utilizações, assim como o processo de moldação por injeção.

A segunda parte é dedicada ao desenvolvimento do trabalho experimental. É apresentado todo o processo de moldação por injeção que permitiu produzir os provetes necessários para os ensaios realizados. De seguida é apresentada toda a caracterização do material estudado, na forma de ensaios normalizados, nomeadamente os métodos e equipamentos utilizados assim como os resultados obtidos. Para o estudo comparativo entre o CPC caracterizado e os materiais poliméricos mais utilizados no mercado de punhos para bicicleta, são apresentados ensaios normalizados, testes qualitativos e ensaios de homologação dos punhos produzidos em CPC. É também feita uma análise de custos associados à utilização de cada material.

Os últimos dois pontos deste relatório abordam as conclusões retiradas deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Introdução

A caracterização deste novo material exige um conhecimento prévio do estado da arte relacionado com as suas diferentes áreas de aplicação. É necessário analisar o mercado de componentes de ciclismo, com o objetivo de conhecer os materiais utilizados atualmente no fabrico dos punhos para bicicleta. É também importante conhecer os diferentes materiais que formam este novo compósito, as propriedades que os caracterizam, as suas respetivas aplicações e processo de fabrico. A sustentabilidade ambiental é também um aspeto relevante a referir e analisar, assim como o futuro da utilização das diferentes soluções.

### 2.2 Mercado de punhos para bicicleta

Para esta análise, foram consultados vários fornecedores com o objetivo de conhecer os materiais mais recorrentes no fabrico de punhos de bicicleta. Considerando que a tarefa de reunir a informação de todos os punhos comercialmente disponíveis é praticamente impossível, quer pela quantidade de produtos no mercado, quer pela falta de informação disponível sobre os materiais utilizados, serão selecionados determinados fornecedores e respetivos punhos. A informação sobre os punhos selecionados pode ser encontrada no Anexo A.

Foi recolhida a informação de 5 punhos da marca Ritchey (EUA), 7 da Humpert - Ergotec (Alemanha), 46 da Herrmans (Finlândia), 4 da BERG Cycles (Portugal) e 2 da B'TWIN (multinacional), somando um total de 64 modelos de punhos diferentes.

Dentro dos materiais utilizados para o fabrico destes punhos encontram-se o TPE com o nome comercial Kraton, CPC resultante da mistura de cortiça e TPE (Kraton), CPC com o nome comercial Dura-Cork, CR, PVC, EVA, TPU e pele sintética/natural. Na figura 2.1 é possível ver a recorrência de cada material nos diferentes punhos consultados. O Kraton é o material mais amplamente utilizado, estando presente na composição de 89% dos punhos analisados. O PVC está presente na composição de 25% dos punhos. Os CPCs já têm alguma presença no mercado, estando presentes na composição de 11% dos punhos. Os restantes materiais, com uma utilização reduzida, estão presentes na composição de 7% dos punhos.

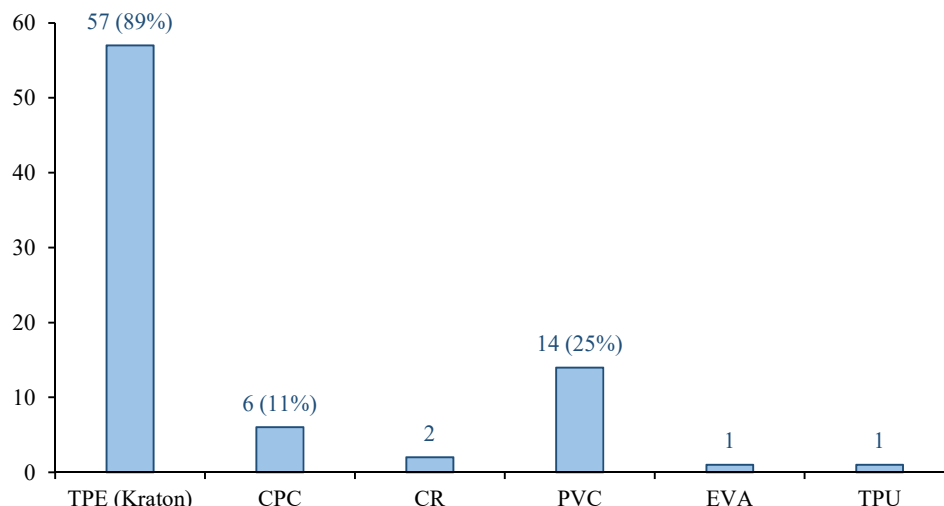


Figura 2.1: Número de punhos (num total de 64 punhos) em que o material referido está presente na sua composição.

## 2.3 Polímeros

Plásticos são polímeros. A definição mais simples de um polímero é algo que é composto por muitas unidades. Os polímeros são cadeias de moléculas. Cada elo/molécula dessa cadeia é normalmente carbono, hidrogénio, oxigénio ou silício. Para formar uma cadeia, as moléculas são unidas por um processo chamado polimerização (Halden, 2010).

Para criar polímeros, petróleo e outros tipos de materiais são aquecidos em condições controladas, e quebrados em moléculas menores com o nome de monómeros. Esses monómeros são os blocos de construção que formam os polímeros, que dependendo das diferentes combinações possíveis, apresentam distintas propriedades (Halden, 2010).

Os plásticos podem ser divididos em duas categorias principais: termoendurecíveis e termoplásticos. Os termoendurecíveis são polímeros que solidificam, irreversivelmente, após o processo de cura e que se destroem quando aquecidos. São materiais duráveis e resistentes, usados principalmente na indústria automóvel e como material de construção. Outras aplicações incluem adesivos, tintas e revestimentos (Halden, 2010).

Os termoplásticos são polímeros nos quais as moléculas que os formam, são unidas por ligações moleculares fracas, originando assim materiais que amolecem quando expostos ao calor e que retornam ao seu estado original com a temperatura ambiente. Os termoplásticos podem ser facilmente moldados em diversos produtos como recipientes, pavimentos, cartões de crédito e fibras para tecidos sintéticos (Halden, 2010).

### 2.3.1 Sinopse histórica

Os plásticos são essenciais na vida moderna. As primeiras utilizações remontam para 1600 a.C., quando a primeira borracha natural foi moldada por mãos humanas e polimerizada em objetos de utilidade na Mesoamérica pré-histórica. A exploração dos plásticos cresceu



exponencialmente em 1839 com a descoberta da borracha vulcanizada e do poliestireno (PS). O primeiro polímero realmente sintético, Bakelite, foi produzido na Bélgica em 1907. A produção em massa de polímeros começou em 1940 e continuou em expansão até aos dias de hoje. Existem, atualmente, 20 grupos de plásticos diferentes. Em 2006, foram utilizadas cerca de 245 milhões de toneladas de plástico em todo o mundo (Halden, 2010). Atualmente esse número cresceu, contando com mais de 300 milhões de toneladas produzidas anualmente (North and Halden, 2013).

### 2.4 Kraton

A Kraton Polymers é uma empresa líder na produção de polímeros de engenharia. O inventor original da química por trás do copolímero de estireno e butadieno (SBC) na década de 1960, a Kraton, tem uma história de inovação que data há quase 60 anos. A empresa possui um vasto portfólio de polímeros usados numa ampla variedade de aplicações, incluindo artigos de consumo e de cuidados pessoais, adesivos e revestimentos, produtos eletrônicos, suprimentos médicos, componentes para a indústria automóvel e materiais para pavimentação e coberturas. A Kraton fornece os seus produtos a um grupo diverso de mais de 800 clientes distribuídos por mais de 60 países, e colabora com clientes de modo a atender necessidades específicas através de soluções personalizadas (Kraton Polymers, 2016h). É o único produtor de SBCs presente em 4 continentes: América do Norte, América do Sul, Europa e Ásia (Kraton Polymers, 2016a), contando com \$1034.6 milhões e 278 kt de volume, de vendas globais, em 31 de Dezembro de 2015 (Kraton Polymers, 2015).

#### 2.4.1 História

As origens da Kraton Polymers e o seu papel no desenvolvimento de elastómeros termoplásticos à base de estireno podem ser remetidas para o programa desenvolvido pelo governo dos EUA durante a segunda guerra mundial. Entre 1942 e 1945, este programa desenvolveu uma nova borracha sintética à base de estireno-butadieno (SBR) e construiu fábricas com o objetivo de fornecer uma alternativa à borracha natural para fazer pneus para veículos militares durante a guerra (Kraton Polymers, 2016b).

A empresa Shell Chemical, que era um fornecedor de butadieno às fábricas de SBR, comprou uma dessas fábricas em Torrance, na Califórnia, quando o governo dos EUA decidiu vender as suas ações em 1955. Esta divisão de elastómeros recém-formada da Shell Chemical, evoluiu mais tarde para o que é hoje a Kraton Polymers (Kraton Polymers, 2016b).

Na década de 1950 e 1960 os avanços a nível químico dos polímeros foram muito rápidos. No final da década de 1950, a Shell Chemical comercializava um poli-isopreno aniónico para uso em produtos de borracha vulcanizada, com o objetivo de alargar o portfólio de polímeros para além dos SBRs. Em 1961, os cientistas da Shell trabalharam num projeto que visava aumentar a resistência mecânica, no estado verde, da borracha de poli-isopreno para uso em pneus. Porém, estes descobriram que poderiam ir

muito mais além do que melhorar a resistência mecânica. Foram capazes de fazer elastômeros extremamente resistentes, sem recorrerem ao processo de vulcanização, mas com a capacidade de serem moldados em diversas formas com recurso a calor (termoplástico). Tudo isto foi possível pela simples adição de um monómero de estireno à polimerização do poli-isopreno aniônico numa sequência de blocos. Estes elastômeros termoplásticos receberam o nome de Kraton, depois de Kratos, o Deus Grego da Força, irmão de Nike. Durante os meses e anos seguintes novos polímeros e melhorias foram realizadas. No entanto, a chave do sucesso permanecia em encontrar e desenvolver aplicações onde estes novos materiais pudessem oferecer vantagens de desempenho (Kraton Polymers, 2016b).

Em 1964, a fábrica da Kraton em Torrance, produziu pela primeira vez polímeros Kraton D e compostos SBS para aplicações na indústria do calçado. Ao mesmo tempo, a primeira máquina para injeção na indústria do calçado foi introduzida na Alemanha. Os engenheiros da Kraton Polymers aperceberam-se da maior rapidez de fabrico das solas de sapato ao usar a borracha Kraton por injeção, em oposição aos métodos convencionais utilizados para o fabrico de solas em borracha vulcanizada. Estas novas solas teriam também melhores propriedades que as solas em PVC, sendo mais leves e tendo melhor aderência em piso molhado. O aumento drástico da procura dos copolímeros em bloco SBS levou à construção de uma fábrica dedicada em Belpre, Ohio, em 1971 (Kraton Polymers, 2016b).

A utilização de copolímeros em bloco de estireno em adesivos e vedantes foi introduzida pela primeira vez em 1965 e continua a ser uma das aplicações mais importantes da Kraton Polymers. Este tipo de polímeros, Kraton D (SIS e SBS), combinam a facilidade de formulação com baixa viscosidade, permitindo assim as mais diversas aplicações. Os polímeros Kraton G são materiais bastante elásticos e flexíveis, apresentam boa resistência à oxidação, à radiação UV e conseguem trabalhar a altas temperaturas de serviço. Os polímeros Kraton G são amplamente utilizados atualmente em diversas aplicações, incluindo punhos, componentes elásticos para fraldas, aplicações médicas, vedantes, produtos de cosmética, e muitos outros produtos (Kraton Polymers, 2016b).

Em 1967, foram realizados os primeiros ensaios de copolímeros em bloco para aplicações rodoviárias e como material para coberturas. Porém, o uso de SBSs em coberturas só começou na década de 1970 e início da de 1980, quando as coberturas comerciais começaram a usar mais isolamento. A tecnologia utilizada nas estradas, no que diz respeito aos materiais normalizados, mudou no início dos anos 90, devido a um aumento dramático do uso de SBSs, especialmente em climas com grandes oscilações de temperatura (Kraton Polymers, 2016b).

Na década de 1990 os materiais “soft touch” baseados nos elastômeros Kraton foram utilizados em larga escala, desde punhos para artigos de desporto a ferramentas e artigos de cuidado pessoal. A Kraton Polymers começa também a comercializar uma série de SBSs com alto teor de estireno (75% de estireno) para embalagens rígidas e transparentes. Apresenta também, uma alternativa ao látex para luvas e outras aplicações médicas (Kraton Polymers, 2016c).

A partir do ano 2000 a Kraton introduziu novos materiais. O Kraton S (S-I/B-S), é um novo polímero que oferece propriedades adesivas únicas. É também introduzida uma nova gama de polímeros, SEBSs, que têm como propriedades baixa dureza e baixa

viscosidade. A Kraton comercializava, nesta altura, mais de 100 tipos diferentes de elastómeros (Kraton Polymers, 2016c).

Embora existam vários tipos de elastómeros termoplásticos no mercado, as formulações Kraton são as mais utilizadas (Kraton Polymers, 2016b).

A Kraton Polymers apresenta-se assim como uma empresa influente no mercado dos elastómeros termoplásticos, com os seus materiais a serem utilizados nos mais diversos produtos e áreas de aplicação. Na figura 2.2 está exposta a estrutura e organização mundial da Kraton Polymers.

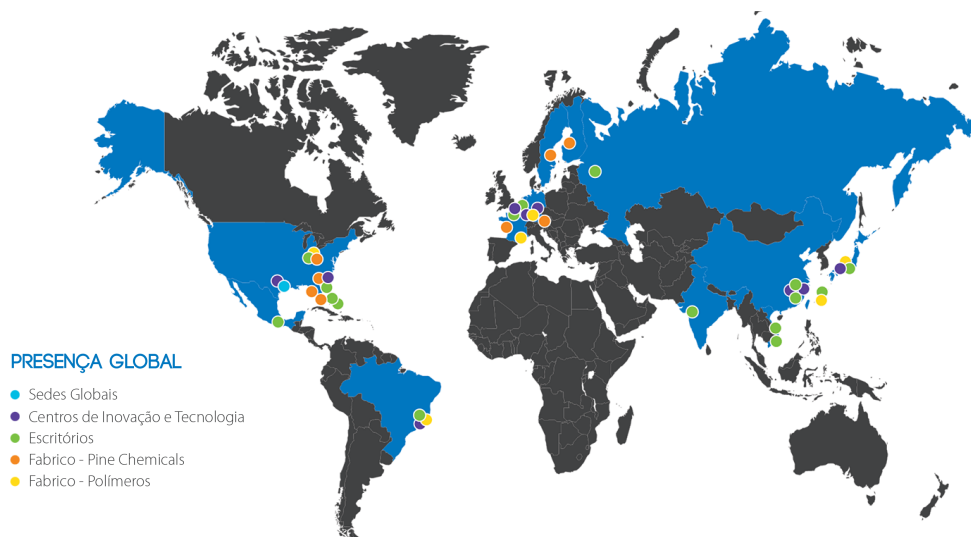


Figura 2.2: Estrutura e organização mundial da Kraton Polymers (adaptada) (Kraton Polymers, 2016g).

### 2.4.2 Polímeros Kraton

#### 2.4.2.1 Kraton D (SBS, SIS)

A gama Kraton D abrange polímeros da família SBS e SIS. O copolímero poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS) é um dos mais importantes elastómeros termoplásticos disponíveis comercialmente (Wu et al., 2016). É composto por blocos de estireno e butadieno (tri-bloco). É um material versátil que combina propriedades como boa resistência mecânica, ampla gama de dureza e baixa viscosidade (Kraton Polymers, 2016d). Para além de possuir propriedades mecânicas em comum com outras borrachas sintéticas, os SBSs demonstram diversas vantagens como propriedades de amortecimento, resistência a químicos e isolamento elétrico (Wu et al., 2016). É o material de escolha para a área do calçado e como modificador de betume/asfalto para uso em construções rodoviárias. É também utilizado em adesivos sensíveis a pressão, adesivos de construção e embalagens rígidas e transparentes (Kraton Polymers, 2016d). Na tabela 2.1 pode ver-se algumas das propriedades dos SBSs.

Atualmente, o SBS é um material bastante investigado, com o objetivo de modificar

## 2 Revisão Bibliográfica

as suas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, recorrendo a diversos materiais de enchimento de baixo custo, como o carbono, nanotubos de carbono, fibra de carbono, argila e farinha de soja. É também bastante explorado na preparação de misturas de polímeros (Wu et al., 2016).

No ramo das construções rodoviárias, o SBS é um material bastante investigado como modificador de betume, visando melhorar o seu desempenho e durabilidade. Porém, apesar de demonstrar algumas melhorias nas propriedades viscoelásticas, no desempenho mecânico, na recuperação elástica e no módulo de dureza, a estabilidade do asfalto modificado com SBS é negativamente afetada a altas temperaturas, devido à incompatibilidade da densidade, polaridade e peso molecular das duas fases imiscíveis. De modo a ultrapassar este problema de incompatibilidade entre o SBS e o asfalto, são atualmente estudadas diversas estratégias (Wu et al., 2016).

Os polímeros SIS são elastómeros termoplásticos à base de estireno e isopreno de alto desempenho. O SIS oferece propriedades como alta resistência mecânica, baixa dureza e baixa viscosidade, o que permite um processamento mais fácil. É o polímero à base de estireno com menor dureza e viscosidade (Kraton Polymers, 2016e). Na tabela 2.2 pode ver-se algumas das propriedades dos SISs. Atualmente, o SIS é também estudado para o uso em HMPSAs (hot-melt pressure sensitive adhesives), que são um dos mais importantes adesivos sensíveis a pressão, devido ao seu reduzido impacto ambiental e método de produção. Este tipo de adesivos pode ser utilizado para administração de medicamentos através da pele, num processo chamado TDDS (transdermal drug delivery system) (Tong et al., 2014).

Assim como os SBSs, os SISs são também estudados como modificadores de betume, oferecendo vantagens como redução da sensibilidade à temperatura e melhor resposta elástica. Em contra partida, oferecem desvantagens como alto custo, baixa resistência ao calor, oxidação e radiação UV (Zhu et al., 2014).

Tabela 2.1: Tabela de propriedades: SBS (CES EduPack 2015).

Preço (€/kg)	1.9 - 2.1
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	936 - 1.02e3
Dureza (Shore A)	45 - 55
Tensão limite elástico (MPa)	4.5 - 6.88
Tensão de rotura (MPa)	4.5 - 6.88
Extensão após rotura (%)	528 - 891

Tabela 2.2: Tabela de propriedades: SIS (CES EduPack 2015).

Preço (€/kg)	2.42 - 2.67
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	921 - 930
Dureza (Shore A)	38 - 52
Tensão limite elástico (MPa)	7.33 - 8.09
Tensão de rotura (MPa)	7.51 - 7.89
Extensão após rotura (%)	1.19e3 - 1.31e3

#### 2.4.2.2 Kraton G (SEBS, SEPS)

A gama Kraton G abrange polímeros da família SEBS e SEPS. Dentro de todos os polímeros em bloco de estireno, são os que possuem melhor resistência mecânica e são os mais compatíveis com poliolefinas e óleos minerais. São a segunda geração de copolímeros em bloco de estireno com um bloco central hidrogenado de estireno-etileno/butileno-etireno (SEBS) ou estireno-etileno/propileno-etireno (SEPS). Na tabela 2.3 pode ver-se algumas das propriedades dos SEBSs. São utilizados principalmente em aplicações onde a resistência a UV, alta temperatura de serviço e estabilidade de processamento são essenciais. Este tipo de polímeros são o material de escolha para a produção de compostos resistentes e macios, punhos para os mais diversos produtos, componentes elásticos para artigos de cuidado pessoal, aplicações médicas e de telecomunicação, e como agente endurecedor de polipropileno transparente (Kraton Polymers, 2016f). Na figura 2.3 pode ver-se um exemplo de um punho de bicicleta de TPE (Kraton G).

As propriedades que o SEBS oferece fazem com que seja, atualmente, alvo de grande interesse da parte da comunidade académica e da indústria (Grigorescu et al., 2016). Os ECPCs (electrically conductive polymer composites) consistem numa matriz polimérica isoladora, preenchida com um material condutor, tal como partículas de níquel, alumínio, prata, carbono negro, fibras de carbono ou grafite. Este tipo de materiais tem sido extensivamente investigado devido à combinação de propriedades mecânicas oferecidas pelos materiais poliméricos e as propriedades elétricas e magnéticas dos materiais condutores. Este tipo de materiais tem diversas aplicações em aparelhos eletrónicos, dissipação de cargas estáticas ou até sensores biológicos e mecânicos. Um grande desafio no que diz respeito à incorporação de materiais condutores em matrizes poliméricas é o desenvolvimento de misturas com a menor percentagem possível de aditivo condutor, de modo preservar as propriedades mecânicas da matriz. O uso de SEBS como matriz pode ser uma alternativa interessante para a produção de ECPCs. O SEBS é um elastómero termoplástico que permite obter propriedades semelhantes à borracha vulcanizada, sem recorrer ao processo de vulcanização. Este tipo de material pode ser utilizado em revestimentos anti-corrosão ou até adesivos condutores (Kuester et al., 2016).

A presença de grafite em matrizes poliméricas resulta num material com alta condutividade térmica, elétrica e boa resistência mecânica. Este tipo de material é promissor

para aplicações que necessitem de tais propriedades, como por exemplo, músculos artificiais, sensores de temperatura flexíveis, materiais termoeletrônicos para a recolha de energia elétrica (Grigorescu et al., 2016), ou até transdutores compactos e colunas de som planas (Kim et al., 2010).

Tabela 2.3: Tabela de propriedades: SEBS (CES EduPack 2015).

Preço (€/kg)	2.97 - 3.28
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	876 - 940
Dureza (Shore A)	45 - 55
Tensão limite elástico (MPa)	4.62 - 5.71
Tensão de rotura (MPa)	4.62 - 5.71
Extensão após rotura (%)	511 - 653



Figura 2.3: Componente de bicicleta: punho de TPE (Kraton G) (Herrmans, 2016).

## 2.5 PVC

As letras PVC significam policloreto de vinil. Quer a sigla, quer o nome completo, deveriam apenas descrever o homopolímero de cloreto de vinil. Porém, ambos os termos, e em particular a abreviação, ganharam um significado mais genérico no uso comum. Desde o fabricante ou técnico até ao utilizador, o uso do termo PVC está associado a qualquer material ou produto proveniente de uma composição de PVC, isto é, uma mistura de um polímero, ou copolímero, de cloreto de vinil com vários aditivos (por exemplo, plastificantes na composição de PVC flexível), alguns dos quais podem estar presentes em grandes proporções (Titow, 1984).

Dentro dos aditivos incluídos nas composições de PVC encontram-se: estabilizadores de calor, necessários para neutralizar a instabilidade térmica inerente nas resinas de PVC

(especialmente nas temperaturas altas de processamento); lubrificantes, usados como auxiliares de processamento; plastificantes, com o objetivo de modificar as propriedades do material, de modo a ampliar a versatilidade da utilização do PVC, característica essa, que faz com que seja um dos mais importantes materiais termoplásticos existentes. Os plastificantes são o grupo de aditivos mais importante. As composições de PVC em que os plastificantes são adicionados substancialmente, são conhecidas como PVC plastificado, PVC flexível ou pPVC. As composições que contêm pouca, ou nenhuma, quantidade de plastificantes, são normalmente conhecidas como PVC não plastificado, PVC rígido ou uPVC. Existem ainda composições com teor médio de aditivos plastificantes, conhecidas como PVC semi-rígido (Titow, 1984).

O PVC possui propriedades retardadoras de fogo, devido ao seu teor de cloro. A temperatura de ignição do PVC anda na casa dos 455°C, o que faz com que seja um material difícil de incendiar. O PVC é altamente resistente à oxidação, aumentando assim a sua durabilidade. Medições feitas (Japan PVC Pipe & Fittings Association) em tubos subterrâneos de PVC com 35 anos, demonstraram a mesma resistência mecânica e deterioração quando comparados com tubos novos. O PVC é resistente a químicos ácidos, alcalinos e quase todos os inorgânicos, o que faz com que seja um material apropriado para tubos de escape de gases, garrafas, tubos ou mangueiras. O PVC não é um material apropriado para o processo de moldação por injeção devido à sua alta viscosidade no estado fundido. Por outro lado, o comportamento viscoelástico do PVC é estável e menos dependente da temperatura, o que faz com que seja um material utilizado no processo de extrusão de perfis complexos. O PVC é um plástico amorfo, resultando em produtos moldados com grande precisão dimensional. O PVC é também um bom isolador elétrico (PVC, 2016b). Nas tabelas 2.4 e 2.5 pode ver-se algumas das propriedades do PVC. Na figura 2.4 pode ver-se um exemplo de um punho de bicicleta de PVC.

Tabela 2.4: Tabela de propriedades: PVC (rígido, semi-rígido) (CES EduPack 2015)

PVC	Rígido	Semi-rígido
Preço (€/kg)	1.51 - 1.66	1.51 - 1.66
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1.3e3 - 1.49e3	1.3e3 - 1.32e3
Dureza (Shore D)	80 - 85	58.7 - 67.3
Tensão limite elástico (MPa)	41.4 - 52.7	25.1 - 36.1
Tensão de rotura (MPa)	41.4 - 52.7	25.9 - 29.7
Extensão após rotura (%)	40 - 80	142 - 258

Tabela 2.5: Tabela de propriedades: PVC (flexível e elastómero-PVC) (CES EduPack 2015)

PVC	Flexível	Elastómero-PVC
Preço (€/kg)	2.15 - 2.51	1.81 - 1.99
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1.23e3 - 1.24e3	1.12e3 - 1.17e3
Dureza (Shore D)	10 - 12	7 - 13
Dureza (Shore A)	58 - 62	50 - 60
Tensão limite elástico (MPa)	10 - 11	9.31 - 12.2
Tensão de rotura (MPa)	10 - 11	11.4 - 13.3
Extensão após rotura (%)	430 - 460	336 - 391



Figura 2.4: Componente de bicicleta: punho de PVC (Herrmans, 2016).

### 2.5.1 Sinopse histórica

O PVC é um dos materiais sintéticos mais antigos, tendo a mais longa história na produção industrial. A sua descoberta ocorreu de forma acidental em diferentes momentos e locais. Os primeiros investigadores descobriram o PVC em pelo menos duas ocasiões no século XIX. A primeira, em 1838, pelo físico e químico francês Henri Victor Regnault e a segunda, em 1872, pelo alemão Eugen Baumann. Em ambas as ocasiões, o polímero apareceu como uma massa sólida branca dentro de frascos de gás de cloreto de vinil, recentemente descoberto, que teriam sido expostos à luz solar. Porém, o material era difícil de trabalhar e ninguém ultrapassou o desafio de o aplicar comercialmente (PVC, 2016a).

Em 1913, o inventor alemão Friedrich Heinrich August Klatte registou uma patente sobre o PVC, nomeadamente o método utilizado na polimerização de cloreto de vinil com o uso da luz solar. O avanço mais significativo, ocorreu nos Estados Unidos da América,



quando a empresa BFGoodrich contratou o cientista Waldo Semon, para desenvolver um material sintético substituto para a borracha natural cada vez mais cara. As suas experiências, mais uma vez, resultaram na produção de cloreto de polivinil. A recessão de 1920 ameaçou o abandono do material, o que fez com que Semon concebesse a ideia de utilizar PVC como revestimento impermeável para tecidos. As vendas descolaram com uma grande gama de novos produtos. A procura pelo material descolou durante a Segunda Guerra Mundial, quando o PVC foi utilizado como alternativa às soluções tradicionais de isolamento para navios militares (PVC, 2016a).

Durante a década de 1950, muitas empresas começaram a produzir PVC. Começaram também a aparecer utilizações inovadoras, como por exemplo, látex de vinil, utilizado em estruturas insufláveis, assim como métodos para aumentar a durabilidade do material, podendo assim ser utilizado como material de construção (PVC, 2016a).

Os produtos em PVC tornaram-se rapidamente essenciais para a indústria da construção. As melhorias no que diz respeito à resistência a extremas temperaturas, possibilitou a utilização de PVC em sistemas de transporte de água em milhares de casas e indústrias. Hoje, o PVC é o terceiro polímero mais vendido, depois do polietileno e do polipropileno (PVC, 2016a).

## 2.6 Polímeros: saúde pública, impacto ambiental, sustentabilidade e futuro

### 2.6.1 Saúde pública

Os plásticos são materiais essenciais na vida moderna. A resistência à degradação química, física e biológica são propriedades que fazem com que a sociedade humana dependa fortemente neste tipo de materiais. Isto é particularmente verdade no sector da saúde (Halden, 2010). Os plásticos são rentáveis, requerem pouca energia na sua produção, são leves e biocompatíveis. Estas propriedades tornam-nos no tipo de material ideal para uso em dispositivos descartáveis, que atualmente compõem 85% dos equipamentos médicos utilizados. Próteses, tecidos artificiais ou micro-agulhas para administração de medicamentos são alguns dos exemplos das aplicações dos polímeros. Noutras áreas os plásticos vieram substituir aplicações anteriormente em vidro, madeira, fibras ou metal em aplicações como louças, roupas, embalagens de alimentos ou produtos de higiene pessoal (North and Halden, 2013).

As seringas são um exemplo de como os polímeros beneficiaram a saúde pública através da utilização de produtos descartáveis e reutilizáveis. Luvas de látex descartáveis, sacos e tubos para diálise, são outros exemplos de produtos baratos, que permitem a segurança do paciente e que não necessitam de esterilização, o que poupa recursos. Os polímeros permitiram também o desenvolvimento de materiais e métodos de cura inovadores: suturas absorvíveis cujo período de biodegradação pode ser projetado, consoante as necessidades do paciente. Também na área da farmacêutica, os polímeros demonstram o seu valor em produtos utilizados anualmente por dezenas de milhões de pessoas (North and Halden, 2013).

O alcance dos polímeros vai muito além da área da medicina e da saúde pública. Mais de 300 milhões de toneladas de plástico são produzidos por ano mundialmente e cerca de 50% deste valor são aplicações descartáveis, ou seja, produtos que são descartados dentro de um período de um ano após a sua compra (North and Halden, 2013).

Devido à ampla utilização de plásticos e aditivos neles adicionados, estes representam um número de potenciais riscos para a saúde humana e ambiental. Esses riscos podem ser resultado do uso de monómeros (por exemplo, bisfenol A), do uso de aditivos (por exemplo, plastificantes) ou até de uma combinação de ambos (por exemplo, policarbonato) (Halden, 2010). Nos Estados Unidos, foram encontrados níveis detetáveis de bisfenol A na urina de 95% da população adulta. Nos últimos anos têm decorrido vários estudos epidemiológicos e experiências controladas com animais sobre os efeitos que os plásticos, como o BPA (bisphenol A) e DEHP (di-(2-ethylhexyl)phthalate), poderão causar na saúde. Foram encontradas correlações entre a exposição a este tipo de compostos e efeitos destrutivos sobre a saúde, nomeadamente maturação sexual precoce, diminuição da fertilidade masculina, comportamento agressivo, resistência à insulina e outros. Embora as evidências existentes tenham sido suficientes para as agências governamentais tomarem medidas, mais investigação está a ser realizada de modo a demonstrar conclusivamente os efeitos negativos para a saúde de alguns plásticos e aditivos (North and Halden, 2013).

### 2.6.2 Impacto ambiental

Quando a produção em massa de plásticos começou na década de 1940, rapidamente começaram a estar presentes em todas as facetas da vida diária moderna. No entanto, nunca houve uma consideração consciente dos efeitos que os plásticos poderiam vir a causar sobre o meio ambiente (North and Halden, 2013). Hoje existem evidências abundantes do potencial dos plásticos no que diz respeito à poluição ambiental e perturbação dos processos naturais e qualidade de vida (Halden, 2010). Cinquenta por cento da produção de plástico é utilizada para aplicações descartáveis. Apesar de haver grandes benefícios no uso de plástico neste tipo de produtos, especialmente no sector da saúde, é agora necessário implementar medidas capazes de controlar o atual volumoso fluxo de plásticos, maioria dos quais estão destinados à sua eliminação depois de uma única utilização (North and Halden, 2013). Fragmentos de plástico de diferentes tamanhos, detritos macro (maiores que 20 mm), detritos meso (entre 2 e 20 mm) ou detritos micro (menores que 2 mm), estão neste momento a poluir os oceanos de todo o mundo. Em 1999, foram recolhidos 334000 itens de plástico por quilómetro quadrado a norte do oceano Pacífico, numa massa total equivalente a 5.1 kg de plástico. Apesar da abundância de plâncton ser cinco vezes maior que a de plástico, a massa encontrada de plástico foi seis vezes superior à de plâncton (Halden, 2010). Desde o início do ano de 2016, trinta cachalotes foram encontrados encalhados no Reino Unido, Holanda, França, Dinamarca e Alemanha. Depois de realizada uma necropsia nas baleias encontradas na Alemanha, os investigadores descobriram que quatro dos animais marinhos tinham grandes quantidades de resíduos plásticos nos estômagos (Malik, 2016). Em 2014, Eriksen et al. (2014) reuniram dados recolhidos em 24 missões de amostragem. Com recurso a modelação computacional oceanográfica, previram a distribuição de partículas de plástico em qua-

tro diferentes tamanhos. Nas figuras 2.5 e 2.6 é possível ver os locais onde as amostras foram recolhidas, assim como os resultados obtidos (número de resíduos por  $\text{km}^2$ ). Em ambientes terrestres como praias, acumulam-se cada vez mais detritos de plástico de extrema persistência, devido à sua longevidade ambiental, que se estima ser na ordem de séculos a milénios (Halden, 2010).

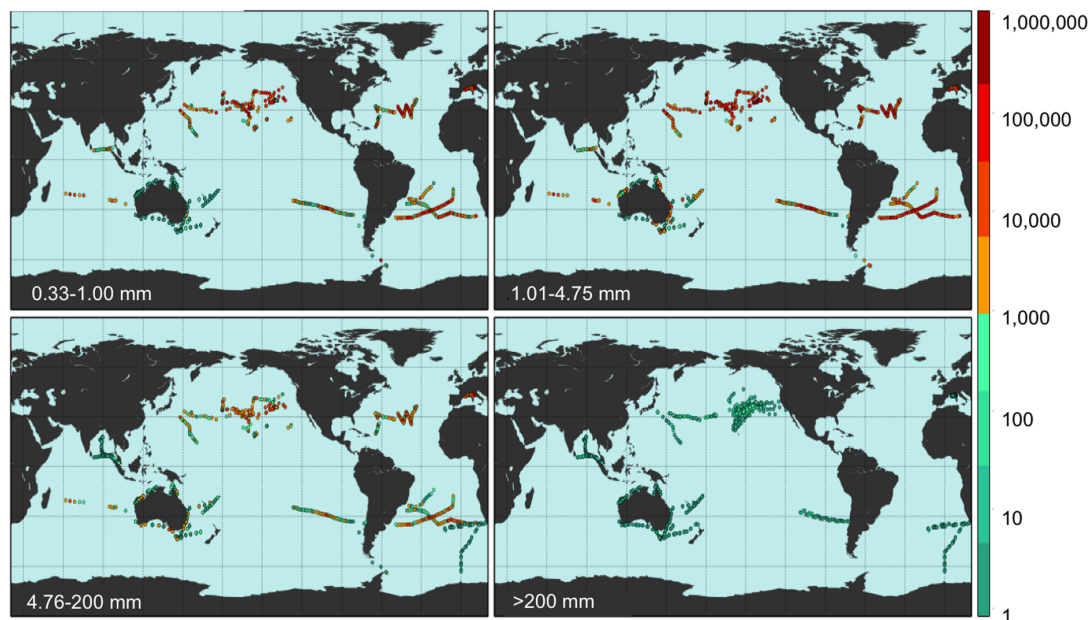


Figura 2.5: Locais onde foram recolhidas as amostras (número de resíduos por  $\text{km}^2$ , representados no lado direito) (Eriksen et al., 2014).

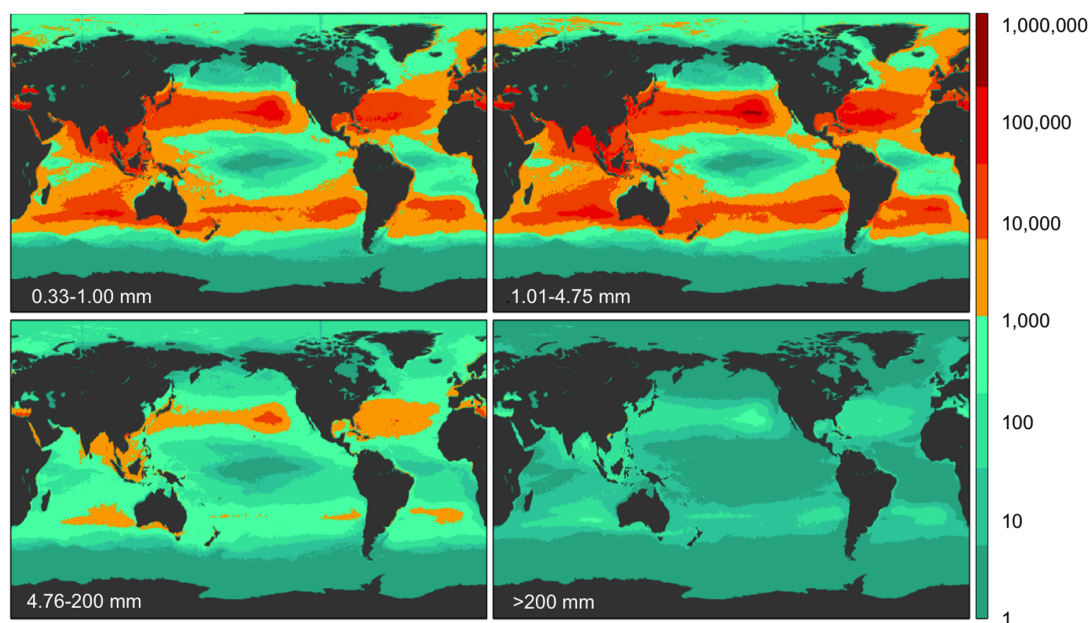


Figura 2.6: Resultados obtidos (número de resíduos por  $\text{km}^2$ , representados no lado direito) após modelação computacional oceanográfica (Eriksen et al., 2014).

A incineração de resíduos é o método mais eficaz para a remoção de plásticos não-biodegradáveis (Halden, 2010). Este processo oferece alguns benefícios como prevenção de transmissão de doenças (artigos descartados na área da saúde), redução significativa do volume e massa dos resíduos e a recuperação de alguma energia utilizada para produzir esses materiais. Porém, nem tudo é positivo. O processo de incineração é conhecido como produtor de elementos tóxicos cancerígenos como PCDD (polychlorinated dibenzo-p-dioxins) e PCDF (polychlorinated dibenzofurans). A incineração também produz cinzas, que contêm metais tóxicos, que podem representar riscos para os recursos de água subterrânea adjacentes aos aterros utilizados para o despejo dessas mesmas cinzas (North and Halden, 2013).

O despejo de resíduos de plástico em aterros também não é a solução ideal. Embora a substituição de materiais mais densos, como o vidro e metais, por plástico, consiga reduzir a necessidade do uso de combustíveis fósseis, nenhuma energia utilizada na produção do material, ou mesmo o próprio material podem ser recuperados quando estes são depositados em aterros. As limitações de espaço já se tornaram um problema em países de menor área, como o Japão ou a Dinamarca, que utilizam o processo de incineração com o objetivo de conservar terreno. Os forros de proteção que separam os aterros, do solo e recursos adjacentes de água potável, podem romper ou vazar ao longo do tempo e provocar contaminação do solo e águas subterrâneas (North and Halden, 2013).

### 2.6.3 Sustentabilidade e futuro

O aumento contínuo da produção de plásticos extremamente duráveis de reciclagem limitada, para produtos descartáveis, é insustentável (Halden, 2010). A reciclagem dos plásticos parece ser a melhor solução, pois permite uma recuperação parcial dos materiais e energia utilizada na sua produção. No entanto, nem todos os plásticos podem ser reciclados. É muito difícil, se não impossível, produzir plásticos reciclados com a mesma qualidade dos polímeros virgens, dada a contaminação da matéria prima durante o processo. A produção dos plásticos reciclados torna-se mais barata, porém os produtos resultantes impedem a sua utilização em alguns tipos de aplicações, nomeadamente, no sector da saúde. Outro contra é o facto dos preços do petróleo e terrenos de despejo ainda não serem altos o suficiente de modo a incentivar o investimento no processo de reciclagem (North and Halden, 2013).

Os plásticos biodegradáveis devem também ser uma opção a ser considerada. Nos últimos anos, os polímeros biodegradáveis têm atraído a atenção de investigadores, no que diz respeito a encontrar soluções para reduzir o volume de resíduos sólidos plásticos. Os polímeros biodegradáveis são materiais que podem ser convertidos em compostos naturais como água, dióxido de carbono, metano e outros componentes biológicos, quando sujeitos à ação de microrganismos como fungos, bactérias, algas e outros agentes naturais (Khoramnejadian et al., 2011). Apesar dos plásticos convencionais não serem biodegradáveis, já existem soluções que o são, como os PHA (polyhydroxylalkanoate) e plásticos baseados em PLA (polylactic acid) (North and Halden, 2013). Existem também novas aplicações de resinas sintéticas biodegradáveis à base de poliéster e outros polímeros termoplásticos à base de amido. Este tipo de materiais decompõe-se em água e dióxido de carbono, quando expostos a microrganismos e água. Apesar de existirem algumas alternativas atualmente, uma das principais limitações dos polímeros sintéticos biodegradáveis é o elevado custo, quando em comparação com os polímeros sintéticos convencionais (Zheng et al., 2005).

Outro tipo de soluções incluem, por exemplo, o uso de resíduos plásticos incorporados em betão de construção. Sharma and Bansal (2015) indicam que o betão reforçado com fibras de plástico pode ser utilizado em estruturas que não estejam sujeitas a grandes cargas, como por exemplo bancos de jardim. Este tipo de solução pode também ajudar a reduzir o volume de resíduos de plástico.

## 2.7 Cortiça

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber* L.). Este material suberoso é composto por camadas de pequenas células, mais de 40 milhões por centímetro cúbico. Estas células têm cinco paredes de camadas à base de celulose, lenhina, suberina, taninos e ceras. A cortiça é um material celular natural muito versátil, muito leve, elástico, impermeável a gases e líquidos, bom isolador elétrico e térmico, bom absorvedor de sons ou vibrações e também é um material dielétrico (Gil, 2015a). É um material que dissipa a energia de deformação. Possui uma massa volúmica média de 200 kg/m<sup>3</sup>. A cortiça possui ainda uma notável estabilidade química e biológica e uma boa resistência ao fogo (Gil, 2012).

## 2 Revisão Bibliográfica

Na figura 2.7 pode ver-se a cortiça no seu estado natural (prancha) e a sua estrutura celular alveolar. Na tabela 2.6 pode ver-se algumas das propriedades da cortiça.

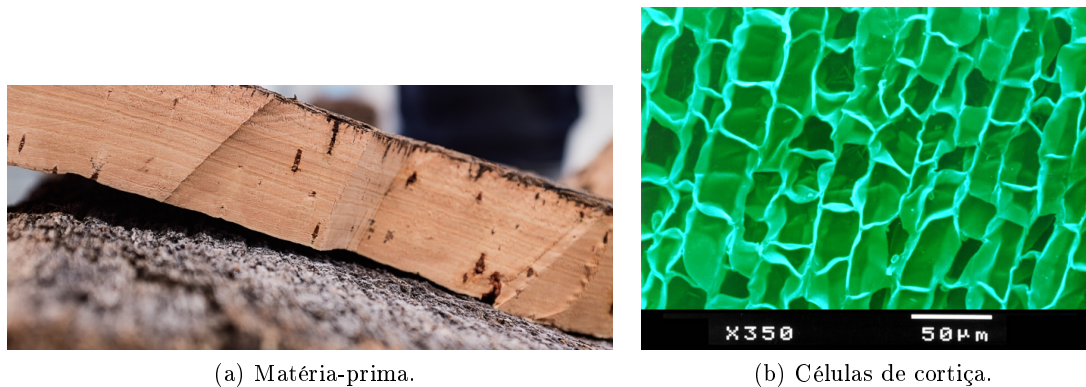


Figura 2.7: Cortiça: matéria-prima e respetivas células (APCOR, 2015b).

Tabela 2.6: Tabela de propriedades: cortiça (baixa e alta densidade) (CES EduPack 2015).

Cortiça	Baixa densidade	Alta densidade
Preço (€/kg)	2.01 - 10	2.01 - 10
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	120 - 180	160 - 240
Dureza (Brinell)	0.7 - 0.9	1.2 - 1.6
Tensão limite elástico (MPa)	0.3 - 0.72	1.1 - 2.2
Tensão de rotura (MPa)	0.5 - 1.2	1 - 2.5
Extensão após rotura (%)	30 - 80	20 - 70

Os principais produtores de cortiça são os países sul mediterrâneos, principalmente Portugal, que detêm cerca de um terço da área total que a árvore sobreiro ocupa e produz cerca de 50% da cortiça a nível mundial. Os últimos dados indicam 2100000 de hectares de montado de sobreiro e uma produção de cerca de 201000 toneladas de cortiça por ano. Os montados de sobreiro adaptam-se extremamente bem às regiões semi-áridas do sul da Europa e norte de África. Na figura 2.8 pode ver-se a presença mundial da cortiça. São também um ecossistema muito importante porque previnem desertificação, dão origem a benefícios ambientais (retenção de dióxido de carbono) e são habitat para muitas espécies de animais e plantas (Gil, 2015a).



Figura 2.8: Presença mundial da cortiça (APCOR, 2015a).

As características únicas da cortiça, fazem com que seja um material excelente para utilizações em que seja necessário um bom isolamento térmico (câmaras frigoríficas), boa absorção acústica (estúdios de gravação), boa absorção de vibrações (máquinas). A sensação agradável ao toque, propriedades de absorção de energia e de anti-deslizamento fazem com que seja um material ideal para coberturas, sapatos, pegas e punhos. A sua capacidade de recuperação após compressão faz com que seja o material de escolha para isolamento e juntas de construção civil, instrumentos de sopro, motores de combustão e rolhas para garrafas (Gil, 2015a). Na figura 2.9 pode ver-se um exemplo de um punho de bicicleta de CPC.



Figura 2.9: Componente de bicicleta: punho de CPC (Herrmans, 2016).

### 2.7.1 Sinopse histórica

As origens da utilização da cortiça perdem-se no tempo. Vários povos, milhares de anos antes de Cristo, descobriram o potencial da matéria-prima proveniente do sobreiro e utilizaram-na em diversos objetos de utilidade do quotidiano. O povo Egípcio usou a cortiça como utensílio náutico, nas artes da pesca e em aplicações domésticas. Usou também a cortiça como material para as solas das suas sandálias. A civilização Romana continuou a explorar as propriedades da cortiça no calçado, como palmilhas. Aplicou-a como vedante de ânforas para transportar líquidos e como revestimento de telhados e tetos. Na Era das Grandes Navegações, a cortiça natural foi aplicada nas caravelas Portuguesas. Na segunda Guerra Mundial foi também utilizada em equipamento militar (Corticeira Amorim, 2015).

Apesar das mais diversas aplicações da cortiça, esta tem sido relacionada de forma mais imediata com o vinho. Embora haja referências do uso da cortiça em ânforas do século III a.C., capazes de manter o vinho em bom estado de conservação, a grande revolução na indústria do vinho só ocorreu no século XVII, com Dom Pérignon. Este monge francês, que ficou conhecido pelo seu champanhe, decidiu procurar uma alternativa às rolhas utilizadas na época, feitas de madeira envolta em cânhamo embebido em azeite. Estas rolhas eram pouco vedantes, não sendo ideais para a preservação do vinho. Esta procura impulsionou o crescimento das indústrias da cortiça e do vinho, ainda hoje em expansão. Hoje a cortiça protege e preserva os mais diversos vinhos (Corticeira Amorim, 2015).

Atualmente, as propriedades oferecidas pela cortiça continuam a ser reconhecidas, não só para o uso na indústria vinícola, mas também para novas aplicações nos setores de construção, decoração, vestuário, desporto e outros.

### 2.7.2 Materiais compósitos de cortiça

Materiais compósitos de cortiça resultam da junção de partículas de cortiça com diferentes agentes ligantes, resultando em produtos como rolhas em aglomerado de cortiça, pavimentos, juntas de vedação, etc. As propriedades físicas e químicas do ligante determinam a resistência mecânica do aglomerado e respetivas possíveis aplicações (Gil, 2009). Semelhante à madeira, a cortiça é uma matéria-prima natural, renovável e sustentável, com um potencial inexplorado para ser utilizado no desenvolvimento em compósitos, completamente, ou parcialmente naturais (Fernandes et al., 2011).

Novos compósitos de cortiça, ainda não comercializados, têm sido desenvolvidos nos últimos anos. Estes compósitos incluem, por exemplo, compósitos de cortiça em sandwich, aglomerados de cortiça com material termoplástico, HPC (hydroxypropylcellulose), que é um material biocompatível, resinas à base de lenhina para a produção de compósitos, compósitos de cortiça com resinas sintéticas, com gesso, com elastómero poliuretano e outros (Gil, 2009).

Quanto às borrachas de cortiça mais comuns, estas são geralmente compostas por granulado de cortiça de 50-70 kg/m<sup>3</sup>. As borrachas mais usadas incluem SBR, NBR (nitrile rubber), borrachas acrílicas e EVA. As borrachas de cortiça são principalmente utilizadas em componentes de vedação (motores de combustão), isolamento de vibrações



e revestimentos. São resistentes ao desgaste, são anti-derrapantes, são bons absorvedores de som e outras vibrações e são resistentes a óleos e sais, o que os tornam materiais adequados para aplicações industriais ou pisos para o interior de veículos (Gil, 2009).

Fernandes et al. (2011) usaram dois tipos de tecnologia de fusão para produzir dois tipos de compósitos de cortiça e polímero: pultrusão para obter “pellets” de pó de cortiça com polipropileno e pó de cortiça com polietileno; moldagem por compressão para produzir placas com características adequadas para serem utilizadas em pisos, móveis e aplicações de construção. Os resultados obtidos demonstraram o potencial deste tipo de produto no desenvolvimento de novos compósitos, com características como baixa absorção de água, resistência ao fogo, resistência ao choque e boas propriedades de isolamento. Este tipo de materiais pode ser utilizado como uma alternativa ao MDF (medium density fibreboard).

Fernandes et al. (2013) estudaram os efeitos da adição de fibras curtas naturais de coco, num compósito de pó de cortiça e matriz HDPE (high density polyethylene), com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do material. Concluíram que é possível melhorar as propriedades mecânicas e ao mesmo tempo aumentar a percentagem de material natural no compósito final. Um estudo semelhante foi realizado por Fernandes et al. (2013), mas desta vez com a utilização de fibras de sisal. Mais uma vez, foi possível melhorar as propriedades mecânicas do compósito de cortiça e HDPE.

Alcântara et al. (2013) desenvolveram um compósito de granulado de cortiça incorporado numa matriz de resina de epóxi (Core-Y) com o objetivo de obter um material capaz de absorver energia de impacto. O novo compósito possui a característica de suportar cargas de compressão (estáticas e dinâmicas), assim como uma grande capacidade de absorver energia de impacto. É considerado um material candidato a ser inserido em elementos estruturais sujeitos a impacto, como por exemplo na indústria automóvel.

A utilização de polímeros sintéticos em combinação com materiais lignocelulósicos (CPCs) tem vindo a tornar-se numa alternativa para desenvolver materiais sustentáveis, com bom desempenho e custo reduzido. Porém, as matrizes à base de termoplásticos, como o polietileno ou o polipropileno, são quimicamente incompatíveis com materiais lignocelulósicos, exigindo a incorporação de agentes ligantes para melhorar a adesão interfacial. Fernandes et al. (2014) desenvolveram CPCs com suberina e lenhina como agentes ligantes de base biológica através do processo de extrusão reativa (REX), com o objetivo de superar, com benefícios ambientais, a adesão insuficiente entre a cortiça e polietileno de alta densidade. Os ensaios de resistência mecânica indicam que ambos os agentes ligantes são capazes de produzir CPCs com propriedades mecânicas superiores.

Um dos principais inconvenientes dos materiais compósitos é a insustentabilidade devido aos problemas de separação dos materiais misturados. Uma possível solução para este problema é a utilização de matrizes de polímeros biodegradáveis, reforçadas com fibras naturais, produzindo assim biocompósitos. Fernandes et al. (2015) produziram e caracterizaram diversos biocompósitos, com matrizes renováveis como PLLA (poly(l-lactic acid)), PHBV (poly hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), PCL (Polycaprolactone) e SPCL (starch-poly- $\epsilon$ -caprolactone), misturadas com granulado de cortiça. Para além da redução dos custos das matrizes biodegradáveis através da adição de cortiça, concluíram também que é possível obter características estéticas, reduzir o peso da matriz e aumentar a rigidez, dependendo do polímero em utilização. Vilela et al. (2013) também

desenvolveram biocompósitos com matrizes termoplásticas de PLA e PCL, mas desta vez com pó de cortiça (resíduos). Os novos compósitos mostraram um desempenho térmico idêntico aos polímeros puros, porém revelaram propriedades mecânicas distintas.

Os compósitos de cortiça mostram-se assim bons candidatos para uma produção sustentável, aplicáveis a diversos tipos de produtos.

### 2.7.3 Cortiça: sustentabilidade e design

#### 2.7.3.1 Sustentabilidade

Grandes quantidades de materiais são utilizados deste o século passado, e tem ocorrido uma mudança de materiais provenientes de fontes renováveis para fontes não-renováveis. De modo geral, reconhece-se que os recursos renováveis contribuem, de forma positiva, para a sustentabilidade. Porém, desde 1900, o número de materiais disponíveis tem vindo a proliferar, existindo hoje hipóteses ilimitadas. Esse número veio aumentar ainda mais com o aparecimento dos materiais compósitos (Ana Carina et al., 2012).

O desenvolvimento sustentável revela-se atualmente como um importante foco de atenção por parte das indústrias. O impacto do ser humano sobre o meio ambiente em que se insere é cada vez mais complexo. A preocupação crescente com o meio ambiente e com a escassez de recursos naturais estão muitas vezes associadas, de forma negativa, ao sistema produtivo (Perlin et al., 2013) e à seleção de materiais utilizados.

Materiais sustentáveis são materiais duráveis, que requerem pouca manutenção e podem ser reutilizados ou reciclados. A seleção de um material sustentável deve ter em conta parâmetros como boa durabilidade, custo razoável, não deve ser contaminante, deve ter um baixo consumo energético, fontes abundantes e deve ser reciclável. Estes parâmetros visam reduzir o impacto ambiental e ao mesmo tempo aumentar os benefícios sociais, dentro dos limites da viabilidade económica (Gil, 2011). A cortiça é um material de origem vegetal e renovável, é reciclável, não é tóxico, é um material durável, bom retentor de CO<sub>2</sub> e tem excelentes propriedades físicas e mecânicas (Mestre and Gil, 2011).

Uma das maneiras de diminuir a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera é com a produção de artigos de longa duração, à base de produtos vegetais, incluindo produtos em cortiça (Gil, 2015b). Considerando a produção localizada da cortiça, há um interesse económico na sua exportação. O transporte de longas distâncias de materiais, ou produtos, contribui significativamente para o aumento do impacto ambiental. Ao utilizar produtos com longo tempo de vida, esse impacto é reduzido ao longo dos anos. Os produtos com longo tempo de vida útil estão também associados a alta qualidade, o que é relevante para os utilizadores (Ana Carina et al., 2012).

A cortiça está relacionada com a manutenção da biodiversidade, com o desenvolvimento sustentável e com a redução das emissões de dióxido de carbono. O sobreiro é um dos melhores exemplos de sustentabilidade, devido às funções ambientais, económicas e sociais que exerce dentro dos vários tipos de floresta. Funções essas, que são atualmente colocadas na agenda da opinião pública mundial. O facto das rolhas utilizadas para preservar vinho serem feitas de casca recolhida de uma árvore viva faz com que alguns

ambientalistas promovam o uso deste material noutro tipo de aplicações, onde o material utilizado é, por vezes, menos natural (Gil, 2014).

O sector da cortiça é auto-suficiente no que diz respeito aos recursos utilizados. Desde as origens florestais do material, posterior transformação industrial com baixos níveis de emissões, até ao seu processo de reciclagem, a cortiça é um material ecológico eficiente cujo ciclo de vida é praticamente livre de resíduos. No fabrico de produtos em cortiça, 100% do recurso natural é utilizado e os resíduos provenientes são utilizados para o fabrico de aglomerados de cortiça. Alguns dos resíduos, que não são utilizados para o fabrico de produtos (por exemplo, pó de cortiça), são utilizados para a combustão e produção de energia, o que é uma prática comum neste sector. Esta indústria tem um baixo consumo energético, onde uma fatia significativa das necessidades energéticas é satisfeita com a utilização de resíduos de biomassa vegetal (Mestre and Gil, 2011).

Quase todos os produtos de cortiça podem ser reciclados. Este material contém carbono fixado pelo sobreiro, que não é libertado durante o tempo de vida dos produtos, adiando assim a emissão de carbono de volta para a atmosfera. Caso não haja mais utilidade após o tempo útil de vida, os produtos de cortiça podem ser utilizados na produção de energia devido ao seu alto poder calorífico. Quando incinerados, há uma libertação de dióxido de carbono, equivalente à quantidade fixada no material. Esta propriedade torna-o num material normalmente classificado como “neutro em carbono” (Gil, 2014). Atualmente, há uma iniciativa entre a Quercus e a Corticeira Amorim que fez com que fossem recicladas mais de 58 milhões de rolhas de cortiça desde 2008 (Quercus, 2014).

O tempo de vida útil para a extração da cortiça é entre 150 a 200 anos, o que equivale a cerca de 13 a 18 extrações (Mestre and Gil, 2011). A cortiça regenera após a sua remoção, sendo o sobreiro capaz de sobreviver depois de uma remoção de mais de 50% da área total da árvore. A extração periódica da casca de cortiça, faz com que a árvore do sobreiro produza mais cortiça (entre 250 e 400%) do que normalmente produziria ao não existir qualquer extração (a árvore produz rapidamente uma nova camada protetora de cortiça). Esse aumento de produção de cortiça provoca também um aumento de retenção de CO<sub>2</sub>. Alguns estudos revelam que o montado de sobreiro retém cerca de 5.7 toneladas de CO<sub>2</sub> por hectare por ano, num total de 14.4 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano. O consumo de produtos de cortiça promove a exploração deste material e, conseqüentemente, o aumento de retenção de CO<sub>2</sub> (Gil, 2014).

Considerando uma situação de produção de 1000 rolhas: com a utilização da cortiça serão emitidos 1.4 kg de CO<sub>2</sub>. Já no caso dessas rolhas serem produzidas em material polimérico, 14.7 kg de CO<sub>2</sub> serão emitidos (Soares et al., 2011).

### 2.7.3.2 Design

No contexto de desenvolvimento sustentável, o design de produto e inovação são requisitos para criar novas soluções sustentáveis, que integrem aspetos económicos, sociais e ambientais, através de todo o ciclo de vida de um produto ou serviço. Calcula-se que 75% dos impactos ambientais de um produto, ao longo do seu ciclo de vida, são determinados na fase de design. Nesta fase, os materiais são escolhidos, assim como são considerados os métodos de produção e de possível reciclagem (Mestre and Gil, 2011). A

seleção de materiais e os aspetos ambientais fazem parte do leque atual de atenção por parte dos designers, porém, a perspetiva dos materiais e respetivos efeitos provenientes da sua seleção, não são geralmente reconhecidos. Ana Carina et al. (2012) propõem que os designers olhem para os materiais do ponto de vista dos respetivos recursos, com o objetivo de identificar os aspetos que possam contribuir para um equilíbrio sustentável de longo prazo.

Ao olhar para estratégias ecológicas e eficientes, a cortiça é vista como um recurso natural e promissor para a implementação em produtos inovadores (Mestre and Gil, 2011). Os benefícios da utilização da cortiça não advêm apenas da sua utilização, mas também como substituição de outros materiais alternativos (Ana Carina et al., 2012). No entanto, ao analisar os mercados atuais de cortiça, existiam limitações no que diz respeito a novas estratégias de desenvolvimento de produtos. A indústria das rolhas de cortiça tem uma grande capacidade tecnológica em termos de materiais e processos, porém, esta capacidade era completamente focada em produtos e aplicações tradicionais, que na maioria dos casos não representa competitividade e diferenciação. Esta situação contrasta com o elevado nível de investimento de investigação e desenvolvimento nos últimos 20 anos, o que tem gerado uma grande quantidade de patentes, grande parte não utilizada pela indústria (Mestre and Gil, 2011).

Já no campo do design de produto e design industrial, algumas experiências isoladas têm ocorrido sem objetivo estratégico global, criadas principalmente por designers de forma experimental e sem qualquer apoio tecnológico ou de produção. Apesar de Portugal ser o líder mundial na investigação e desenvolvimento na área da cortiça, ainda existe margem para investimento neste setor. O grande potencial dos produtos de cortiça e tecnologias associadas, juntamente com o crescente uso do design como uma ferramenta estratégica para a inovação no ramo empresarial, faz com que seja possível estabelecer um novo paradigma, o que poderá ajudar a indústria a encontrar novas soluções de mercado (Mestre and Gil, 2011).

## 2.8 Moldação por injeção

Os punhos estudados neste trabalho serão produzidos pelo processo de moldação por injeção. Este processo é o mais versátil para o fabrico de produtos em plástico, continuando a ser o processo de escolha para a produção de artigos com formas tridimensionais complexas. Moldação por injeção é capaz de produzir produtos em materiais compósitos, espumas, elastómeros, termoendurecíveis, termoplásticos ou até metais e materiais cerâmicos. O uso de computadores, sensores e instrumentação permitiu melhorar o processo, trazendo controlo de qualidade, simulação de processos, maior versatilidade e eficiência (Kamal et al., 2009).

### 2.8.1 Sinopse histórica e avanços tecnológicos

A invenção do processo de moldação por injeção, pode ser atribuída a John Wesley Hyatt, que inventou a máquina de enchimento, consistindo numa câmara aquecida por vapor e um êmbolo operado hidraulicamente. Em 1872, os irmãos Hyatt (John e Isaiah)

patentearam a produção de artigos em nitrato de celulose, através de uma máquina de enchimento de molde fechado. John Hyatt introduziu, em 1878, o primeiro molde de cavidades múltiplas. A máquina construída pelos irmãos Hyatt era simples. Continha um êmbolo básico, para injetar o plástico através de um cilindro aquecido, para um molde. Em 1919, Arthur Eichengrun moldou por injeção, com sucesso, acetato de celulose e, com a colaboração de Eckert e Ziegler, ajudou a desenvolver máquinas de moldação por injeção, operadas mecanicamente. Durante a década de 1940, várias modificações ocorreram no processo de moldação por injeção, de modo a ser possível processar materiais termoendurecíveis. Em 1946, James Hendry começou a comercializar a sua máquina de injeção de parafuso, recentemente patenteada. Este novo design veio substituir a máquina convencional, criada por Hyatt, revolucionando o processamento dos plásticos. Uma das principais vantagens que a máquina de injeção de parafuso oferece é o menor consumo energético, uma vez que uma quantidade significativa de energia necessária para fundir o plástico é fornecida pela ação mecânica do parafuso. Na figura 2.10 pode ver-se uma ilustração exemplo de uma máquina de moldação por injeção de parafuso. Atualmente, 95% das máquinas de moldação por injeção utilizadas, são máquinas de injeção de parafuso (Kamal et al., 2009).

Novas variações e inovações do processo de moldação por injeção convencional têm vindo a ser continuamente desenvolvidas com o objetivo de ampliar a aplicabilidade, capacidade, flexibilidade e produtividade deste processo de fabrico. Estes avanços tecnológicos vêm introduzir uma maior liberdade durante o processo de design dos componentes a produzir, vêm introduzir novas áreas de aplicação, características geométricas únicas, benefícios económicos e melhorias na qualidade final dos componentes produzidos (Turng, 2001). Algumas destas variações e inovações incluem por exemplo o controlo por impulsos da temperatura do molde, alimentação múltipla do molde, moldação por injeção lamelar, moldação por núcleo perdido, processo de Maus-Gali (Grelle and Kerouac, 1998), moldação por co-injeção, injeção assistida por gás, injeção de baixa pressão, moldação por micro-injeção ou moldação por injeção microcelular (MuCell) (Turng, 2001).

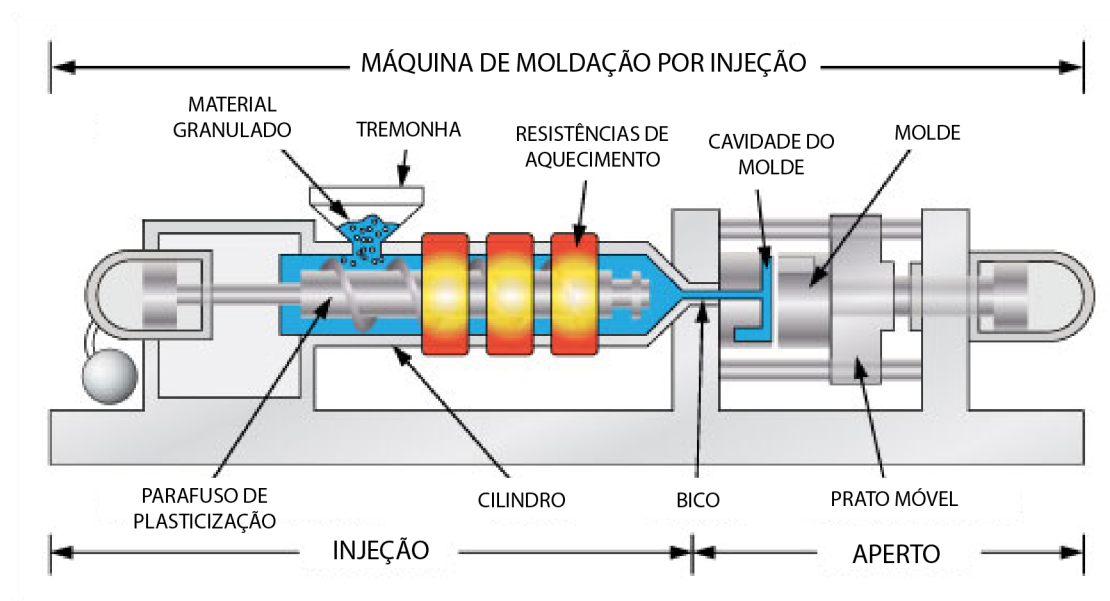


Figura 2.10: Ilustração exemplo de uma máquina de moldação por injeção de parafuso (adaptada) (Maxim Integrated, 2015).

### 2.8.2 Sequência do processo de moldação por injeção

A figura 2.11 ilustra, de forma simplificada, a sequência do processo de moldação por injeção. Este processo começa com alimentação do material para o parafuso de plasticização, através da tremonha. O parafuso move o material sólido dentro do cilindro de aquecimento. Durante essa fase do processo, o material é aquecido, misturado, comprimido e fundido. À medida que o material fundido é fornecido para a ponta do parafuso, este retrai, de modo a permitir uma acumulação de volume de material necessário, também conhecido como “shot”, para preencher a cavidade do molde e produzir a peça pretendida. Assim que esse volume é obtido, a rotação do parafuso pára, concluindo assim a fase de plasticização e início da fase de injeção (Kamal et al., 2009).

A fase de injeção é composta por três passos diferentes: enchimento, pressurização e arrefecimento. Depois da fase de plasticização, o parafuso começa a mover-se na direção do molde, com velocidade e pressão programadas (Kamal et al., 2009). O molde pode consistir numa cavidade singular ou em cavidades múltiplas, cada uma conectada com os canais do sistema de alimentação (Rosato and Rosato, 2000). O material fundido é então injetado nas cavidades do molde, através do sistema de alimentação, até estarem completamente preenchidas (enchimento). O sistema de alimentação pode ser exposto ao sistema de arrefecimento, porém, no caso de moldação a quente, o sistema de alimentação é mantido a temperaturas elevadas. Como o material fundido tem maior volume específico do que no seu estado sólido, ocorre contração do material. Para compensar tal contração, é injetado mais material a alta pressão (pressurização/compactação) (Kamal et al., 2009).

Depois de o material necessário ser compactado na cavidade do molde, o arrefecimento continua a alta pressão. A temperatura, e como consequência a pressão, vão diminuindo

até que a peça possa ser extraída de forma segura, sem provocar qualquer tipo de dano. O molde é fechado e preparado para o próximo ciclo de injeção (Kamal et al., 2009).

O material na cavidade é submetido ao processo de solidificação por arrefecimento no caso dos termoplásticos, ou por cura, no caso dos termoendurecíveis.

As condições mecânicas e térmicas das diferentes fases do processo de injeção, devem ser coordenadas com as propriedades do material a ser processado, considerando que são o fator predominante que ditará a produtividade do processo, que é resultado do tempo de ciclo de injeção. Dependendo do volume necessário para preencher o molde, e/ou da espessura da peça, o ciclo de injeção pode variar entre frações de segundo e vários minutos (Rosato and Rosato, 2000).

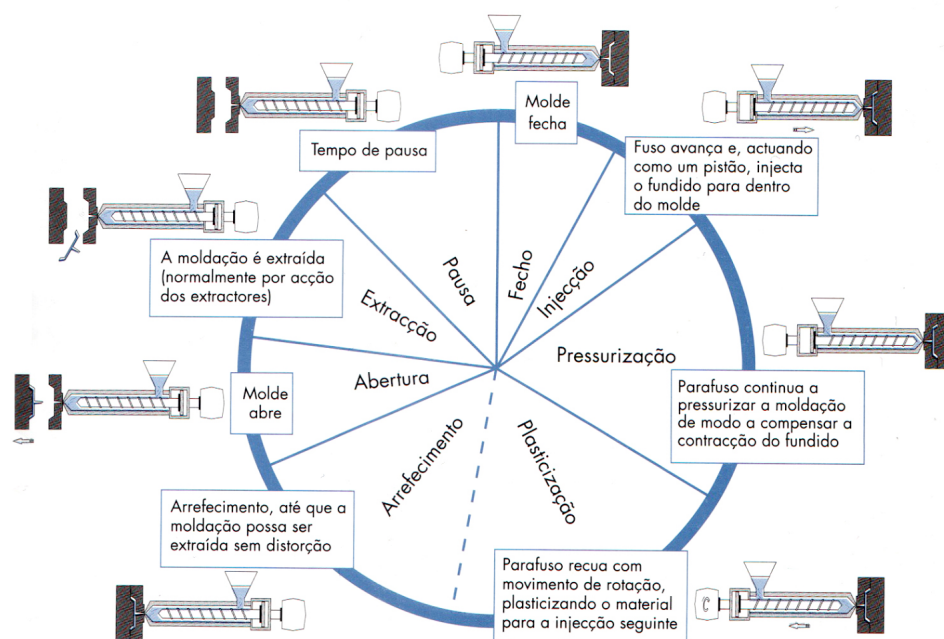


Figura 2.11: Sequência do processo de moldação por injeção (Cunha, 2003).

### 2.8.3 Variáveis do processo de moldação por injeção

O processo de moldação por injeção envolve um grande número de variáveis operatórias que permitem ajustar os sistemas de controlo da máquina injetora. Algumas destas variáveis incluem o perfil de temperaturas no cilindro, temperatura do molde, velocidade de injeção, pressão de injeção, velocidade de rotação do parafuso, contra-pressão e tempo de arrefecimento (Cunha, 2003).

### **2.8.3.1 Perfil de temperaturas no cilindro de plasticização**

A temperatura do material ao longo do cilindro de plasticização depende da potência calorífica das resistências de aquecimento e do calor gerado por dissipação viscosa, devido ao atrito entre o material e as paredes do parafuso e do cilindro. O perfil de temperaturas deve ser selecionado em função do material utilizado, da geometria do parafuso e do tipo de cavidade do molde a encher. Na figura 2.12 pode ver-se um exemplo típico de um perfil de temperaturas ao longo de um cilindro de plasticização. É necessário garantir uma temperatura suficientemente alta para garantir a fluidez do material sem provocar qualquer degradação. As temperaturas de injeção são, de forma geral, 100 a 150 °C superiores à temperatura de fusão do material para o caso dos polímeros semicristalinos e 50 a 100 °C superiores à temperatura de transição vítrea para os materiais amorfos. Temperaturas de injeção mais altas aumentam o tempo de ciclo e o consumo energético, melhoram a contração do material, o brilho e a transparência. Temperaturas muito baixas dificultam o enchimento da cavidade do molde (Cunha, 2003).



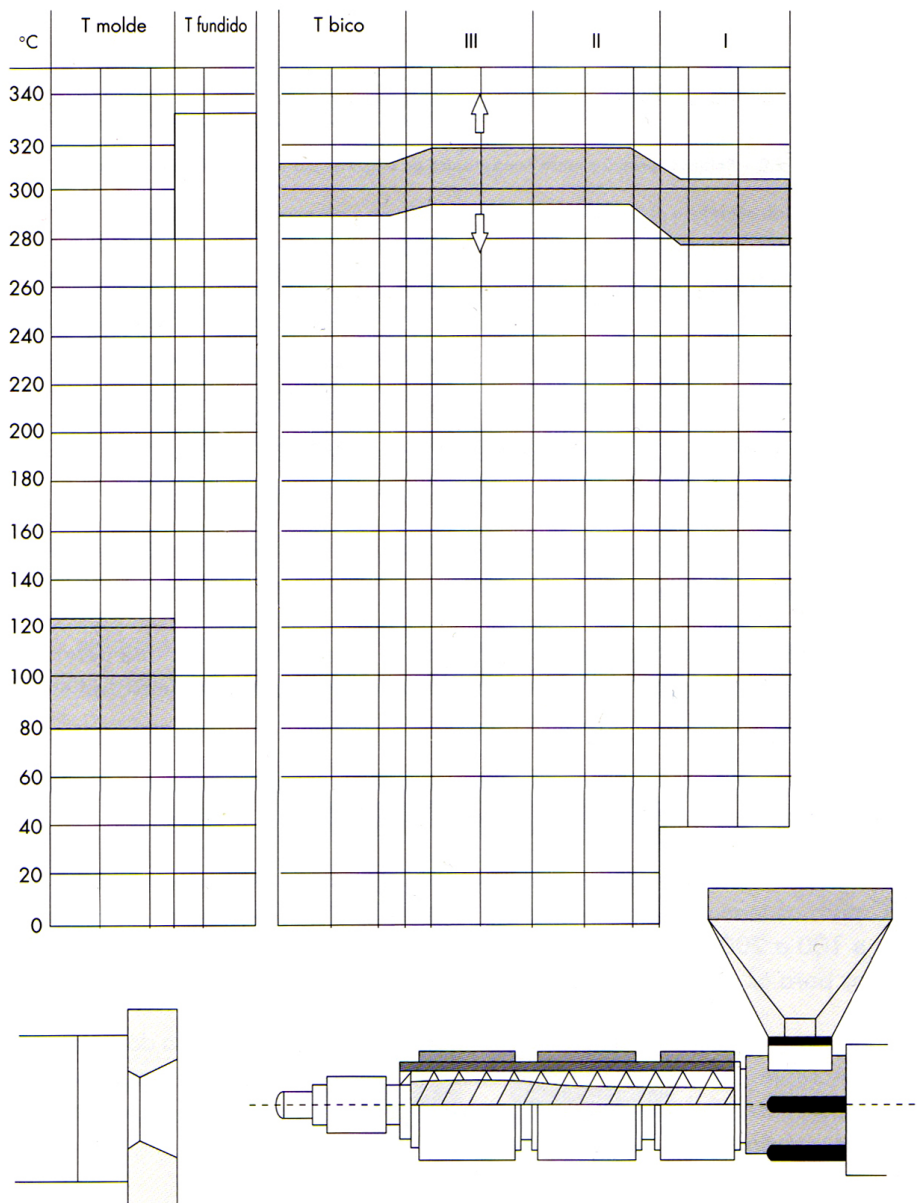


Figura 2.12: Perfil típico de temperaturas ao longo de um cilindro de plasticização (Cunha, 2003).

### 2.8.3.2 Temperatura do molde

A temperatura do molde é uma variável importante que determina muitas das propriedades da peça fabricada, uma vez que condiciona o desenvolvimento estrutural do polímero

durante a fase de arrefecimento. A gama de temperaturas de um molde depende do material utilizado. Para um termoplástico de grande consumo a temperatura do molde está entre 10 e 60 °C, para termoplásticos de engenharia entre 40 e 120 °C e para os materiais de elevado desempenho entre 100 e 200 °C. Por vezes, são utilizadas diferentes temperaturas nas duas partes do molde de modo a facilitar a extração da peça moldada e garantir a sua estabilidade dimensional. Temperaturas de molde altas melhoram a contração do material, o brilho e a transparência. Temperaturas baixas aumentam as tensões internas (Cunha, 2003). A temperatura ideal do molde é um compromisso entre um ciclo de tempo mais curto, o que implica baixar a temperatura do molde, ou uma melhoria das propriedades mecânicas do material, especialmente a resistência mecânica, o que resulta num aumento da temperatura do molde (McCrum et al., 1988).

### 2.8.3.3 Velocidade de injeção

A velocidade de injeção é a velocidade do parafuso durante a fase de enchimento da cavidade do molde, normalmente expressa em mm/s. Permite também conhecer o caudal com que o material é injetado, expresso em cm<sup>3</sup>/s. A velocidade de injeção é fundamental no processo. Velocidades de injeção altas são necessárias para garantir uma baixa viscosidade do material fundido e minimizar as perdas de calor durante a fase de enchimento. Porém, velocidades demasiado elevadas podem resultar em defeitos de moldação. A velocidade máxima de deslocamento do parafuso é dependente da construção da máquina a utilizar. Máquinas hidráulicas convencionais apresentam valores entre 200 a 300 mm/s, máquinas hidráulicas com acumulador atingem os 400 mm/s e as máquinas elétricas podem atingir as velocidades mais elevadas, até 900 mm/s (Cunha, 2003).

### 2.8.3.4 Pressão de injeção

A pressão de injeção é a pressão máxima que se desenvolve durante a fase de enchimento. É o resultado do esforço necessário para garantir o enchimento de uma determinada cavidade de um molde, num material específico e à velocidade ajustada pelo operador. Existe distinção entre a pressão de ajuste, que é regulada pelo operador, e a pressão máxima de injeção. Nas máquinas hidráulicas o operador ajusta a pressão do óleo. Quando se refere pressão de injeção, está em causa a pressão no cilindro de injeção que provoca o movimento axial do parafuso. Como a área do pistão é cerca de dez vezes superior à secção transversal da ponteira do fuso, a pressão efetiva sobre o material é dez vezes superior à pressão de injeção de ajuste (Cunha, 2003). Na figura 2.13 pode ver-se uma ilustração das diferentes pressões em causa.

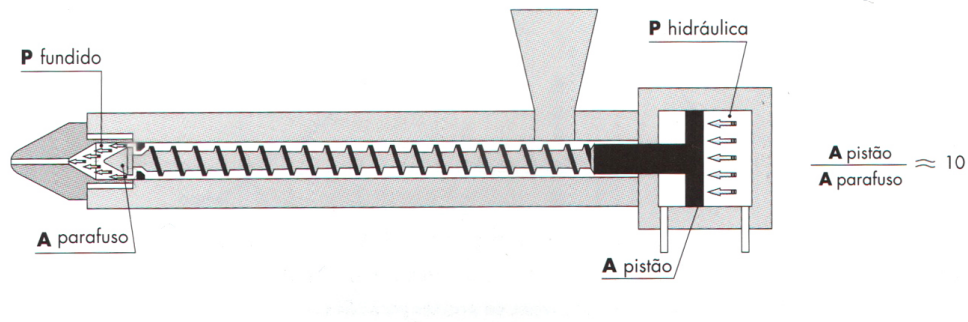


Figura 2.13: Pressão hidráulica e pressão efetiva aplicada sobre o material (Cunha, 2003).

### 2.8.3.5 Velocidade de rotação do parafuso

A velocidade de rotação do parafuso é relevante para obter um material fundido homogêneo durante a fase de plasticização. Velocidades de rotação muito altas, que são necessárias em situações onde é exigido uma plasticização rápida, pioram a homogeneidade térmica do material fundido (Cunha, 2003).

### 2.8.3.6 Contra-pressão

A contra-pressão é o esforço que se opõe ao movimento de recuo do parafuso durante a fase de plasticização. Nas máquinas hidráulicas este efeito é conseguido através da regulação da válvula estranguladora de caudal na saída do óleo do cilindro de injeção. Na figura 2.14 pode ver-se uma ilustração do circuito hidráulico na saída do óleo do cilindro de injeção. Maiores valores de contra-pressão provocam uma plasticização mais longa e exigente, assim como um maior esforço mecânico sobre o material durante esta fase. Como consequência, o material tenderá a ser mais homogêneo e a sua temperatura mais elevada. No entanto, o calor por dissipação viscosa aumenta, podendo provocar degradação do material (Cunha, 2003).

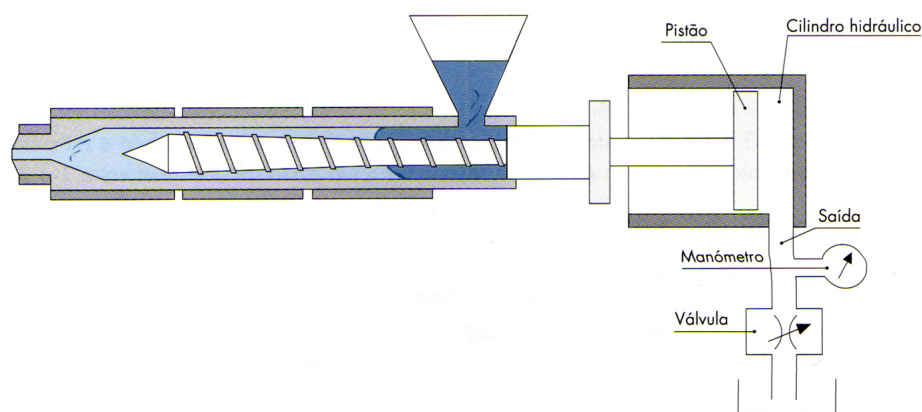


Figura 2.14: Regulação da contra-pressão de uma máquina injetora hidráulica (Cunha, 2003).

### 2.8.3.7 Tempo de arrefecimento

O arrefecimento da peça moldada começa a partir do momento em que o material contacta as paredes do molde. Porém, o termo “tempo de arrefecimento” é o período após a fase de pressurização, necessário para possibilitar uma extração da peça moldada. Esta deve ser extraída a uma temperatura que assegure a sua estabilidade dimensional e que permita suportar os esforços aplicados pelos extratores ou outro tipo de dispositivos de extração (Cunha, 2003).

### 2.8.4 Moldação por bi-injeção

O aumento dos requisitos qualitativos dos produtos pode, por vezes, não ser satisfeito pelo processo de moldação por injeção convencional. Como resultado, novas variações deste processo têm sido desenvolvidas com o objetivo de ampliar a sua aplicabilidade, capacidade e flexibilidade. Uma dessas variações é a bi-injeção, que é responsável pela produção de diversos multi-componentes em plástico como por exemplo faróis refletores, móveis de jardim, teclas de teclados para computador, telefones, escovas de dentes, aparelhos para barbear ou até punhos para bicicleta (Cao et al., 2015). Na figura 2.15 pode ver-se um exemplo de um punho de bicicleta produzido pelo processo de moldação por bi-injeção.



Figura 2.15: Exemplo de um punho de bicicleta em CPC e TPE (Kraton) produzido pelo processo de moldação por bi-injeção (Herrmans, 2016).

A máquina de moldação por bi-injeção é normalmente composta por duas unidades de injeção, duas unidades hidráulicas, uma unidade de aperto (molde) e uma unidade de controlo. Na figura 2.16 pode ver-se uma ilustração de um equipamento de moldação por bi-injeção. Este processo ocorre de forma semelhante ao processo de moldação por injeção, porém, na fase de enchimento, os dois parafusos de plasticização avançam, injetando dois materiais nas cavidades do molde. Esta particularidade permite produzir componentes com dois materiais diferentes ou com o mesmo material com duas cores diferentes (Cao et al., 2015).

Em comparação com outros processos de moldação por injeção de multi-componentes, a bi-injeção oferece a vantagem dos materiais fundidos serem injetados simultaneamente nas cavidades do molde através de diferentes canais de alimentação. Já com outros métodos, essa injeção é feita de forma sequencial, o que resulta numa perda de produtividade (Cao et al., 2015).

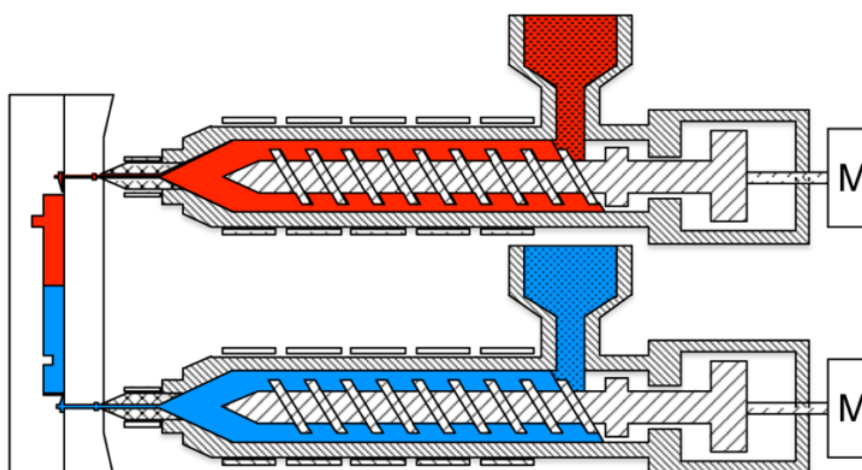


Figura 2.16: Ilustração de um equipamento de moldação por bi-injeção (adaptada) (Cao et al., 2015).

## 2.9 Homologação de punhos para bicicleta

São poucas as exigências no que diz respeito à homologação e certificação de punhos para bicicleta. Estas focam-se exclusivamente na segurança do ciclista. De forma simplificada, exige-se que o punho não saia do guidão num determinado intervalo de temperaturas e humidade, e que o ciclista seja capaz de chegar ao manípulo do travão com os dedos, o que se poderá refletir na espessura do punho. Os ensaios para garantir que essas exigências são cumpridas são feitos segundo a norma ISO 4210 (parte 5 e 2).

Para a primeira parte são realizados dois ensaios. No primeiro ensaio, o guidão, com os punhos montados, é submerso em água à temperatura ambiente durante uma hora e depois é colocado num congelador até que o guidão atinja uma temperatura mais baixa que  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O guidão é então removido do congelador e aguarda-se até que este atinja a temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Assim que essa temperatura seja atingida, é aplicada uma força de 70 N no punho, na direção de desmontagem, e é mantida até que o guidão atinja a temperatura de  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No segundo ensaio, o guidão é novamente submerso com os punhos montados, mas desta vez em água à temperatura de  $+60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante uma hora. O guidão é removido assim que a temperatura desejada é atingida e é permitido que o guidão estabilize à temperatura ambiente durante trinta minutos. É então aplicada uma força de 100 N no punho, na direção de desmontagem, durante um minuto (ISO 4210-5, 2014). Na figura 2.17 pode ver-se um esquema exemplo do mecanismo utilizado para ambos os ensaios.

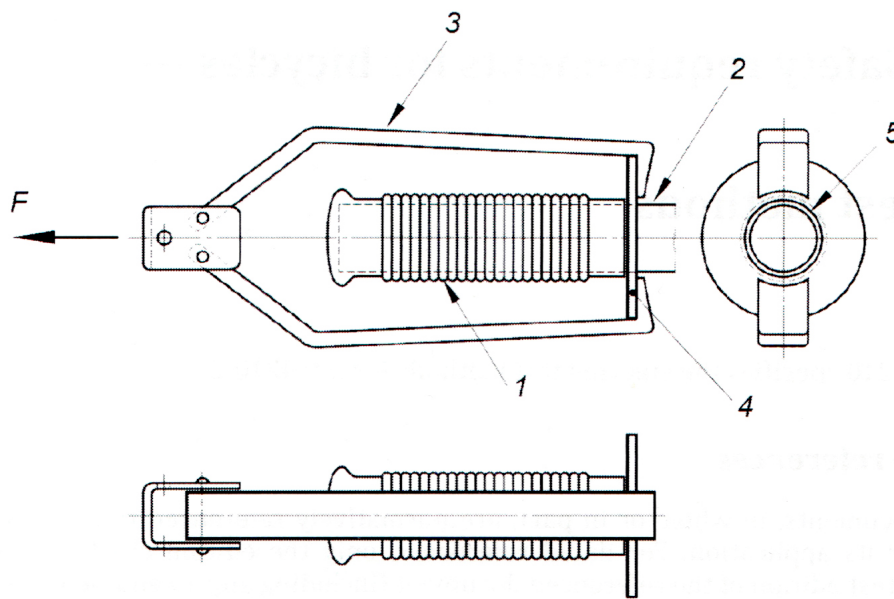


Figura 2.17: Esquema exemplo do mecanismo utilizado para os ensaios de homologação de punhos para bicicleta. 1 - punho; 2 - guiador; 3 - acessório de desmontagem; 4 - anel de engate; 5 - folga (ISO 4210-5, 2014).

Para a segunda parte as limitações são geométricas. Na figura 2.18 pode ver-se uma ilustração do tipo de montagem A e B. A dimensão,  $d$ , medida desde a superfície exterior da manete do travão (onde o ciclista coloca os dedos) até ao guiador, ou superfície exterior do punho no caso deste existir, não deverá ser inferior a 40 mm. Esta mesma medida não deve exceder os 90 mm, em bicicletas cuja altura mínima pretendida do selim é igual ou superior a 635 mm, nem exceder os 75 mm, no caso de ser igual ou inferior a 635 mm (ISO 4210-2, 2014).

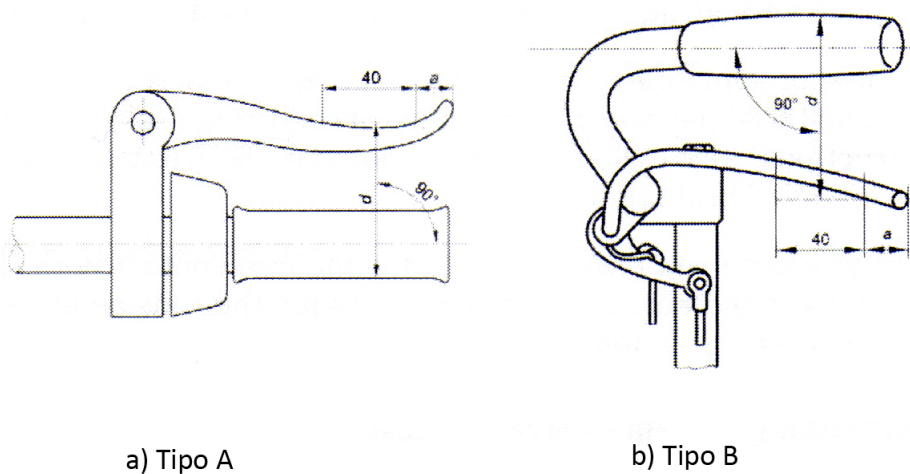


Figura 2.18: Montagem do tipo A e B (ISO 4210-2, 2014).



## 3 Trabalho Experimental

### 3.1 Introdução

O trabalho experimental realizado assenta na caracterização dos CPCs, em termos de propriedades mecânicas, assim como no estudo da viabilidade deste material para o fabrico de punhos para bicicleta, como alternativa aos polímeros utilizados atualmente, com recurso ao processo de moldação por injeção. O material estudado é um compósito de matriz polimérica SEBS (50% do volume) e granulado de cortiça (50% do volume) com o tamanho de partículas entre 0.5 e 1.0 mm. É fornecido pela Corticeira Amorim sob a forma de granulado ( $\approx 5$  mm) e tem o nome de CPC-TE50.

Para que fosse possível realizar os ensaios pretendidos, foi necessário fabricar provetes em forma de “osso”, recorrendo ao processo de moldação por injeção.

De modo a caracterizar o CPC-TE50, foram realizados ensaios normalizados de dureza, densidade, tração (tensão de rotura e extensão após rotura), índice de fluidez (MFI) e resistência à abrasão.

Com o objetivo de avaliar a viabilidade do CPC-TE50 como material para o fabrico de punhos para bicicleta, foi feita uma comparação com o TPE (Kraton) e com o PVC, que são os dois materiais poliméricos mais utilizados no mercado. Para este estudo comparativo, foram realizados ensaios normalizados de dureza e densidade, ensaios térmicos não normalizados, um ensaio não normalizado de exposição a radiação UV e testes qualitativos de usabilidade. Foram ainda realizados ensaios de homologação para os punhos em CPC-TE50 e foi feita uma análise de custos associados à utilização de cada material.

### 3.2 Moldação por injeção de provetes normalizados

Para que fosse possível realizar ensaios mecânicos de tração, eram necessários provetes normalizados. Foi utilizada uma máquina de moldação por injeção BOY 22D do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da FEUP, com um molde para provetes do tipo 1B, segundo a norma ISO 527-2:1996. Na figura 3.1 pode ver-se a máquina e o molde. Na figura 3.2 pode ver-se uma ilustração do provete 1B e na tabela 3.1 pode ver-se as respetivas dimensões.

### 3 Trabalho Experimental



(a) Máquina.



(b) Molde.

Figura 3.1: Máquina de moldação por injeção e molde de provetes do tipo 1B da norma ISO 527-2:1996.

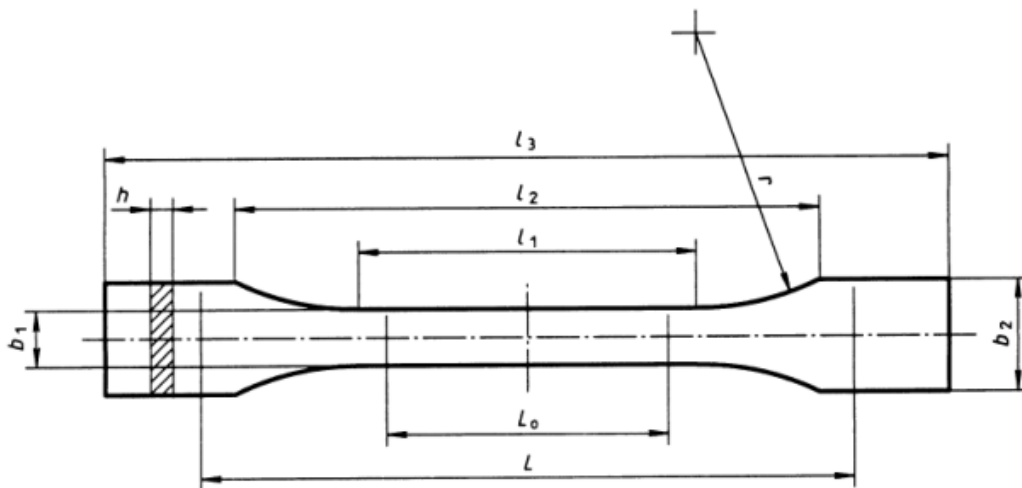


Figura 3.2: Proverte 1B (ISO 527-2, 1996).

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.1: Provete 1B: dimensões em mm (ISO 527-2, 1996).

$l_3$	Comprimento total	$\geq 150$
$l_1$	Comprimento da parte estreita paralela	$60.0 \pm 0.5$
$r$	Raio	$\geq 60$
$l_2$	Comprimento da parte larga paralela	106 a 120
$b_2$	Largura da parte larga	$20.0 \pm 0.2$
$b_1$	Largura da parte estreita	$10.0 \pm 0.2$
$h$	Espessura	$4.0 \pm 0.2$
$L_0$	Distância extensómetro	$50.0 \pm 0.5$
$L$	Distância entre amarras	106 a 125

Foi feita uma pré-secagem do material à temperatura de 80 °C, durante 4 horas. Este passo serve para remover toda a humidade presente no material de modo a evitar que com o aumento da temperatura, durante o processo de moldação por injeção, não ocorra libertação de vapor de água, o que resultaria em provetes defeituosos.

Para conhecer os parâmetros de injeção utilizados é necessário recorrer a algum tipo de cálculo, considerando que os valores introduzidos pelo operador são percentuais. A pressão máxima do sistema hidráulico é 160 bar. A cilindrada do motor hidráulico que alimenta a rotação do parafuso é 100 cm<sup>3</sup>, o que equivale a uma velocidade máxima de rotação do parafuso de 400 rpm. O diâmetro do parafuso da máquina utilizada é 22 mm, o que resulta numa capacidade de injeção de 48.46 g/s e num volume teórico do “shot” de 30 cm<sup>3</sup> (manual da máquina BOY 22D no Anexo E). A densidade do CPC-TE50 é 0.9091 g/cm<sup>3</sup> (subsecção 3.3.1.2), sendo agora possível calcular a massa do “shot”,

$$m_{shot} = d_{CPC-TE50} \times V_{shot} = 0.9091 \times 30 = 27.27 \text{ g} \quad (3.1)$$

Pode-se agora calcular o tempo que o parafuso demora durante o avanço,

$$t_{avanço} = \frac{27.27}{48.46} = 0.56 \text{ s} \quad (3.2)$$

Sabendo que o percurso máximo do parafuso é 80 mm, é possível conhecer a velocidade de injeção máxima da máquina utilizada,

$$v_{imax} = \frac{80}{0.56} = 142.86 \text{ mm/s} \quad (3.3)$$

Na tabela 3.2 pode ver-se os parâmetros de injeção utilizados.

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.2: Parâmetros de injeção utilizados.

Parâmetro	Valor introduzido	Valor calculado
Velocidade de injeção V1	47 %	67.14 mm/s
Velocidade de injeção V2	40 %	57.47 mm/s
Velocidade de rotação do parafuso	55 %	220 rpm
Pressão de injeção P1	38 %	60.8 bar
Pressão de injeção P2	39 %	62.4 bar
Contra-pressão	36 %	57.6 bar
Tempo de arrefecimento	60 segundos	60 segundos

O controlo de temperatura de injeção é feita em três diferentes zonas de controlo, como está ilustrado na figura 3.3, com parâmetros introduzidos pelo utilizador. Os parâmetros introduzidos nas zonas de controlo 1 e 2 são temperaturas em graus Celsius e o parâmetro da zona de controlo 3 é uma percentagem. A equação 3.4 demonstra como é feito o cálculo da temperatura da zona de controlo 3.

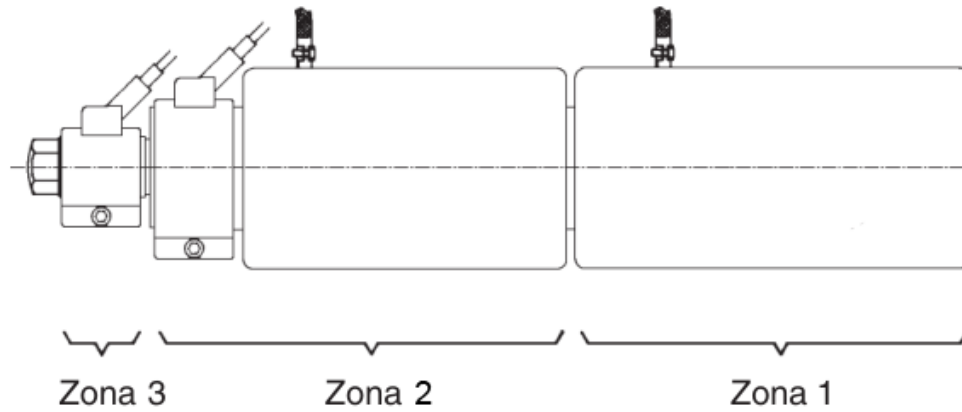


Figura 3.3: Zonas de controlo de temperatura (adaptada) (BOY, 2002).

$$Ti_3 = P_3 \times (Ti_1 + Ti_2) \quad (3.4)$$

Onde:

$Ti_1$  é a temperatura introduzida na zona de controlo 1, expressa em graus Celsius;

$Ti_2$  é a temperatura introduzida na zona de controlo 2, expressa em graus Celsius;

$Ti_3$  é a temperatura resultante na zona de controlo 3, expressa em graus Celsius;

### 3 Trabalho Experimental

$P_3$  é a percentagem introduzida na zona de controlo 3.

Foram fabricados 55 provetes do tipo 1B. No parâmetro da zona de controlo 3 foi utilizado o valor de 50% para os provetes 21 a 26 e um valor de 60% para todos os restantes. Foram fabricados provetes em seis diferentes iterações de temperaturas, existindo mínimas variações de temperatura entre provetes da mesma iteração, devido à difícil estabilização por parte da máquina. No Anexo B é possível consultar todas as temperaturas registadas. Na tabela 3.3 pode ver-se as seis diferentes iterações de temperaturas registadas e também na figura 3.4 sob a forma de um gráfico. Na figura 3.5 pode ver-se os provetes obtidos.

Tabela 3.3: Temperaturas de injeção.

Temperatura	$Ti_1$ (°C)	$Ti_2$ (°C)	$Ti_3$ (°C)
1	160	170	198
2	150	150	180
3	160	185	173
4	160	174	200
5	150	160	186
6	150	155	183

### 3 Trabalho Experimental

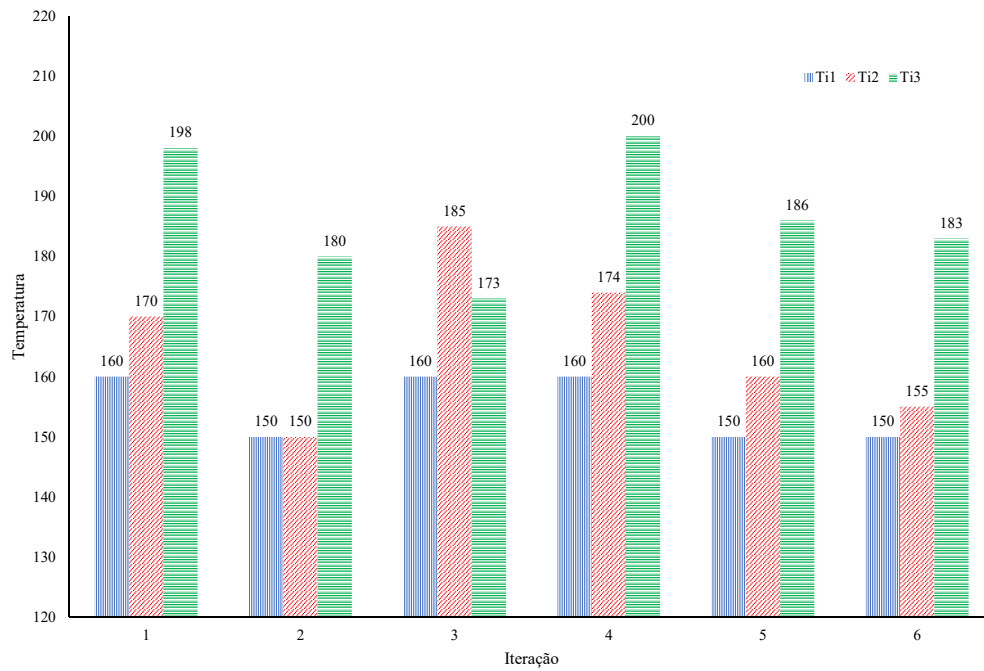


Figura 3.4: Temperaturas de injeção.

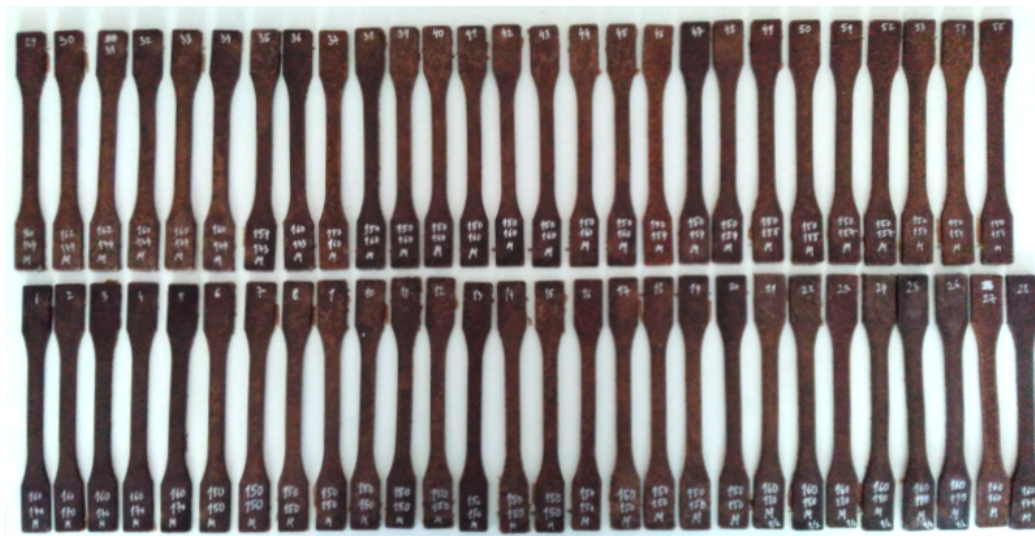


Figura 3.5: Provets obtidos com o processo de moldação por injeção.

Os provets resultantes apresentaram uma qualidade consistente. Em cada iteração de temperaturas, o primeiro provete revelou um aspeto diferente dos restantes, possivelmente devido a uma menor temperatura do molde. Três dos provets da terceira iteração

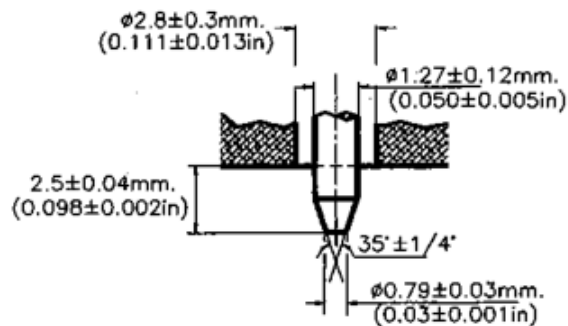
tinham defeitos - bolhas de gás libertado durante o processo de injeção, possivelmente devido a uma temperatura demasiado elevada. A cortiça escureceu a temperaturas mais elevadas.

## 3.3 Caracterização do CPC-TE50

### 3.3.1 Ensaios: Métodos e equipamentos

#### 3.3.1.1 Dureza

A medição de dureza do material foi realizada segundo a norma ASTM D2240, com recurso ao instrumento de medição manual de dureza do tipo Shore A, da marca SAUTER, modelo HBA 100-0. Na figura 3.6 pode ver-se o instrumento de medição e o tipo de penetrador utilizado. As medições foram realizadas em atmosfera padrão (1 atm), a uma temperatura ambiente de 23.1 °C. Foram realizadas cinco medições em quatro amostras. Nas primeiras três amostras foi utilizado um único provete por amostra. Na última amostra foram utilizados dois provetes sobrepostos, com o objetivo de aumentar a espessura resultante.



(a) Instrumento de medição de dureza. (b) Penetrador Shore A (adaptada) (ASTM D2240, 2000).

Figura 3.6: Instrumento de medição de dureza Shore A da marca SAUTER (HBA 100-0) e o tipo de penetrador utilizado.

#### 3.3.1.2 Densidade

Antes de ser medida qualquer densidade foi necessário confirmar que o material não absorveria água, quando imerso, o que poderia resultar em medições erradas. Duas amostras,

### 3 Trabalho Experimental

retiradas dos provetes 12 e 48, foram submersas em água destilada à temperatura de 22 °C durante 24 horas. Na tabela 3.4 pode ver-se a variação da massa das amostras. Apesar da impermeabilidade de ambos materiais que compõem o CPC-TE50 (SEBS e cortiça), houve um incremento desprezável na massa final das duas amostras. Este incremento de aproximadamente 0.6 % na massa final pode ser explicado por possíveis pequenos defeitos presentes nos provetes fabricados, resultantes do processo de injeção (porosidades), ou pela rugosidade do acabamento superficial, que pode ter possibilitado a retenção de quantidades desprezáveis de água na superfície das amostras.

Tabela 3.4: Pesagens das amostras antes e depois da absorção de água.

Amostra	$m_{inicial}$ [g]	$m_{final}$ [g]	$\Delta m = m_{final} - m_{inicial}$ [g]	Absorção [%]
1 (P12)	2.5328	2.5475	0.0147	0.5804
2 (P48)	2.5322	2.5468	0.0146	0.5766

A medição da densidade do material foi realizada segundo a norma ASTM D 792, com recurso a uma balança da marca Mettler, modelo H31AR. Este método segue o princípio de Arquimedes, que diz que um corpo submerso num líquido perde o peso equivalente ao peso do líquido que desloca. Na figura 3.7 pode ver-se a balança utilizada. As medições foram realizadas em atmosfera padrão, a uma temperatura ambiente de 23.1 °C e a uma temperatura de água destilada de 22 °C, com uma densidade de 0.997773 g/cm<sup>3</sup>. Foram realizadas medições em três amostras retiradas dos provetes 28, 30 e 31. Como o material flutua devido ao facto da sua densidade ser menor que a da água, foi necessário recorrer a um peso (sinker) com o objetivo de submergir a amostra. A equação 3.5 demonstra como é feito o cálculo da densidade após medições.



### 3 Trabalho Experimental



Figura 3.7: Balança de medição de densidade da marca Mettler, modelo H31AR.

$$D^{22C}, g/cm^3 = \frac{a}{a + w - b} \times 0.997773 \quad (3.5)$$

Onde:

- $D^{22C}$  é a densidade do material à temperatura de 22 °C, expressa em g/cm<sup>3</sup>;
- $a$  é a massa da amostra no ar, sem fio de nylon ou peso (sinker), expressa em gramas;
- $b$  é a massa da amostra e peso (sinker) completamente submersos (em água) e massa do fio de nylon parcialmente submerso, expressa em gramas;
- $w$  é a massa do peso (sinker) completamente submerso e massa do fio de nylon parcialmente submerso, expressa em gramas.

#### 3.3.1.3 Tensão de rotura e extensão após rotura: ensaios de tração

Foram realizados ensaios de tração com o objetivo de determinar a tensão de rotura e extensão após rotura do material. Os ensaios foram realizados segundo a norma ISO 527-1, numa máquina de ensaios de tração TIRA Test 2705, com uma célula de carga de 500 N e garras de fixação com mordentes em cunha. Na figura 3.8 pode ver-se a máquina utilizada e o tipo de garras. A distância entre garras ( $L$ ) foi 121 mm e a velocidade de ensaios foi 100 mm/min, numa atmosfera padrão. Foram utilizados provetes do tipo 1B (ISO 527-2). Os provetes apresentavam pequenas variações de dimensões, tendo sido

### 3 Trabalho Experimental

necessário realizar medições individuais para todos os provetes ensaiados. Com o objetivo de analisar a influência da temperatura de injeção, foram realizados ensaios para as seis iterações de temperaturas. Os cinco ensaios de tração necessários segundo a norma ISO 527-1 foram realizados com a iteração 4. Para cada uma das restantes iterações, foram realizadas dois ensaios de tração. Nas equações 3.6 e 3.7 pode ver-se como é feito o cálculo da tensão de rotura e extensão após rotura.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.6)$$

Onde:

$\sigma$  é a tensão de rotura, expressa em MPa;

$F$  é a força máxima medida, expressa em N;

$A$  é a área inicial da secção do provete ensaiado, expressa em milímetros quadrados.

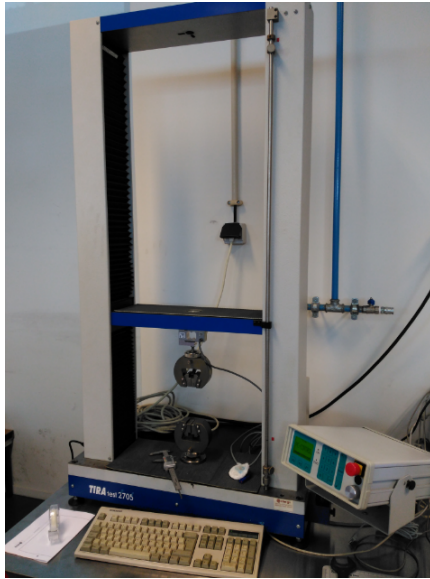
$$\varepsilon(\%) = 100 \times \frac{\Delta L}{L} \quad (3.7)$$

Onde:

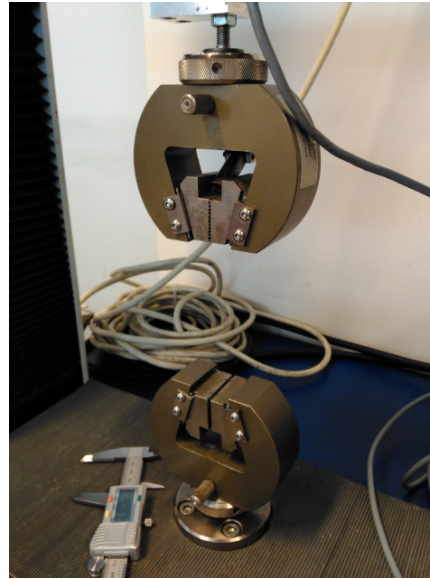
$\varepsilon$  é a extensão após rotura, expressa em %;

$\Delta L$  é o incremento de comprimento do provete, expressa em mm;

$L$  é a distância entre garras de fixação, expressa em mm.



(a) Máquina.



(b) Garras de fixação.

Figura 3.8: Máquina de ensaios de tração TIRA Test 2705 e garras de fixação com mordentes em cunha.

#### 3.3.1.4 Índice de fluidez (MFI)

A determinação do índice de fluidez do material foi realizada segundo a norma ISO 1133, com recurso a uma máquina de teste da marca CEAST, modelo Melt Flow TG. Nas figuras 3.9 e 3.10 pode ver-se a máquina utilizada e um esquema comum deste tipo de equipamento. Foi utilizado o procedimento “A”. A massa de material (granulado) colocada no cilindro foi entre 3 a 8 gramas, a temperatura no cilindro de aquecimento foi 170 °C, a carga nominal aplicada foi 2.16 kg e o tempo de intervalo de corte do extrudido foi de 30 segundos. As pesagens das amostras de extrudido foram realizadas em atmosfera padrão. A equação 3.8 demonstra como é feito o cálculo do índice de fluidez.

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \times m}{t} \quad (3.8)$$

Onde:

- $\theta$  é a temperatura a que o teste é realizado, expressa em graus Celsius;
- $m_{nom}$  é a carga nominal, expressa em quilogramas;
- $m$  é a média da massa das amostradas cortadas do extrudido, expressa em gramas;
- $t_{ref}$  é o tempo de referência, 10 minutos (600 segundos);
- $t$  é o tempo de intervalo de corte do extrudido, expresso em segundos.

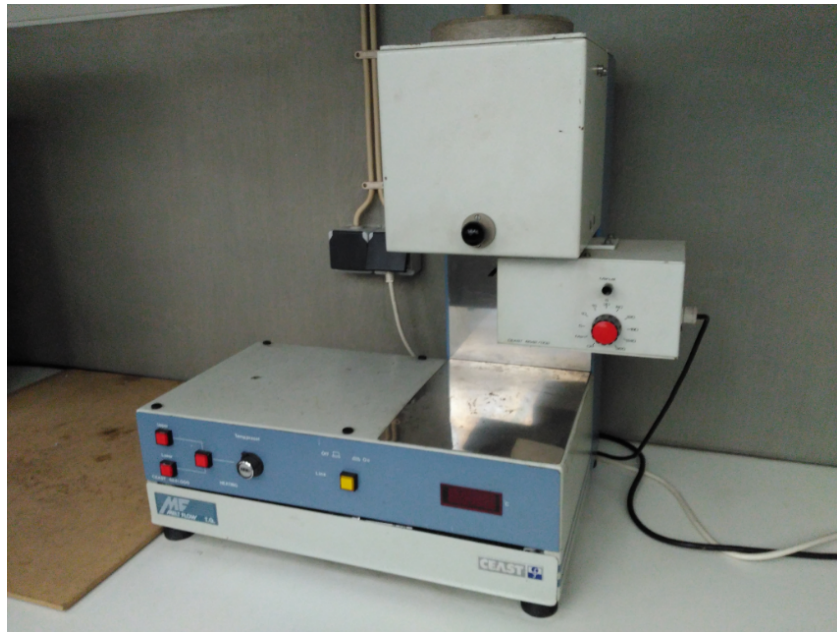


Figura 3.9: Equipamento da Escola de Engenharia da Universidade do Minho da marca CEAST, modelo Melt Flow TG.

### 3 Trabalho Experimental

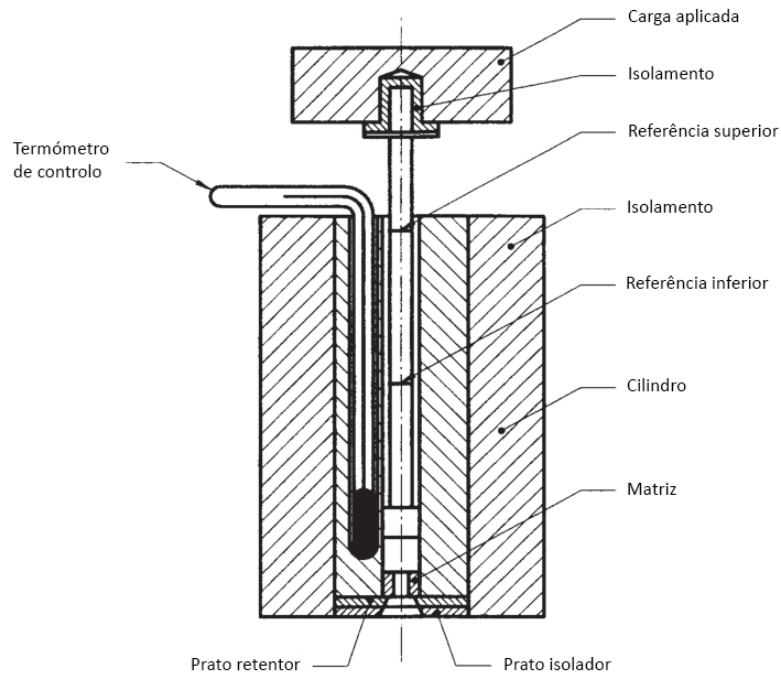


Figura 3.10: Esquema típico de um equipamento de teste MFI (adaptada) (ISO 1133, 1997).

#### 3.3.1.5 Resistência à abrasão

A determinação da resistência à abrasão do material foi realizada segundo a norma ISO 20871, com recurso a um abrasímetro da marca Pegasil. Na figura 3.11 pode ver-se o abrasímetro utilizado e na figura 3.12 pode ver-se um esquema típico deste tipo de equipamento. Os ensaios foram realizados em atmosfera padrão, a uma temperatura ambiente de  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a uma humidade relativa de  $50\% \pm 5\%$ . Este método utiliza amostras circulares com  $16\text{ mm} \pm 2\text{ mm}$  de diâmetro, tendo sido retiradas dos provetes produzidos pelo processo de moldação por injeção (provetes 37 a 45).

### 3 Trabalho Experimental



Figura 3.11: Abrasímetro do Centro Tecnológico do Calçado de Portugal da marca Pegasil.

### 3 Trabalho Experimental

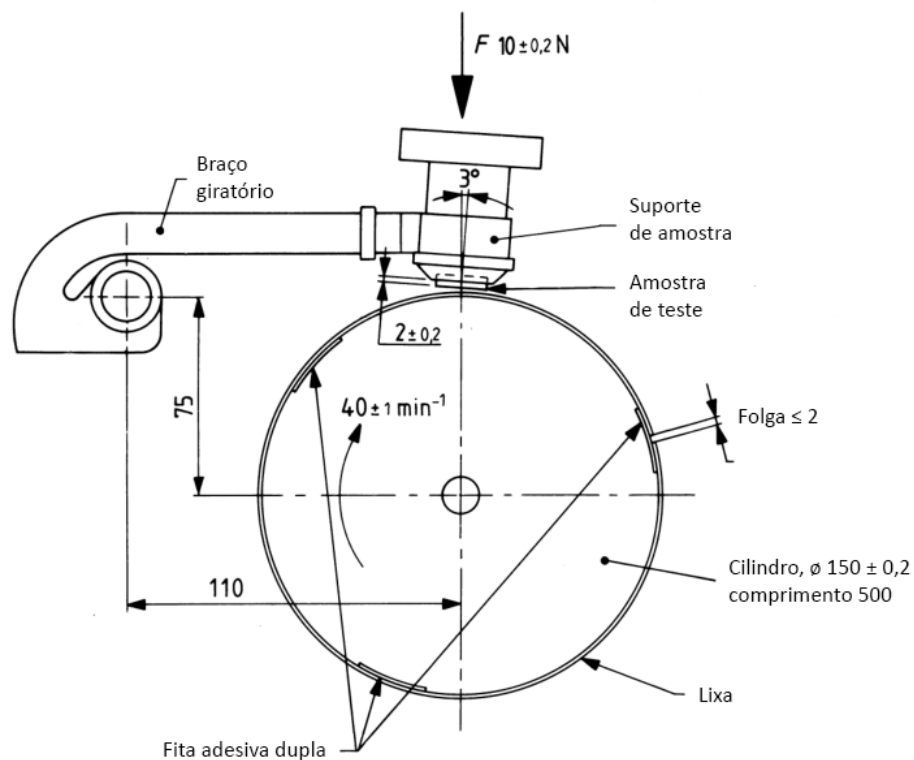


Figura 3.12: Esquema típico de um equipamento de teste de resistência à abrasão (adaptada) (ISO 20871, 2001).

### 3.3.2 Ensaios: Resultados

#### 3.3.2.1 Dureza

Na tabela 3.5 pode ver-se os resultados obtidos após medições. O valor da média obtida para a dureza é 55 Shore A. O uso de uma maior espessura não foi influente nos resultados obtidos. Na tabela 3.6 pode ver-se uma comparação entre os valores obtidos e os valores do fornecedor.

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.5: Resultados obtidos após medições de dureza do CPC-TE50 (valores em Shore A).

Amostra	1	2	3	4
Provete	12	27	28	12 e 28
Espessura [mm]	4.20	4.17	4.19	8.39
1 <sup>a</sup> Medição	50	53	54	52
2 <sup>a</sup> Medição	50	54	60	56
3 <sup>a</sup> Medição	53	57	57	56
4 <sup>a</sup> Medição	55	58	56	54
5 <sup>a</sup> Medição	55	58	58	54
Média	52.6	56	57	54.4
Desvio Padrão	2.51	2.35	2.24	1.67

Tabela 3.6: Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a dureza do CPC-TE50.

Valor	Dureza [Shore A]
Experimental	55
Fornecedor (Corticeira Amorim)	53

#### 3.3.2.2 Densidade

Na tabela 3.7 pode ver-se as medições realizadas e resultados obtidos. O valor da média obtida para a densidade é  $0.9091 \text{ g/cm}^3$  e o desvio padrão é  $0.022 \text{ g/cm}^3$ . Na tabela 3.8 pode ver-se uma comparação entre os valores obtidos e os valores do fornecedor.

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.7: Medições realizadas e resultados obtidos de densidade do CPC-TE50.

Amostra	Amostra 1 (P28)	Amostra 2 (P30)	Amostra 3 (P31)
$a + \text{massa do fio (ar) [g]}$	2.5768	2.7229	2.7264
Massa do fio (ar) [g]	0.0360	0.0330	0.0385
$a$ [g]	2.5408	2.6899	2.6879
$b$ [g]	8.6886	8.5423	8.5685
$w$ [g]	8.8812	8.8851	8.8193
$D^{22C}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0.9275	0.8850	0.9147
Média [g/cm <sup>3</sup> ]	0.9091		
Desvio Padrão [g/cm <sup>3</sup> ]	0.022		

Tabela 3.8: Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a dureza do CPC-TE50.

Valor	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]
Experimental	0.9091
Fornecedor (Corticeira Amorim)	0.9200

#### 3.3.2.3 Tensão de rotura e extensão após rotura: ensaios de tração

Alguns dos provetes ensaiados escorregaram e soltaram-se das garras de fixação devido ao lubrificante presente, resultante do processo de moldação por injeção, pelo que foram rejeitados. Os provetes defeituosos também foram rejeitados.

Na figura 3.13 pode ver-se as diferentes curvas dos ensaios de tração para a iteração 4. Na tabela 3.9 pode ver-se as dimensões dos provetes ensaiados e resultados obtidos nos ensaios de tração da iteração 4, assim como as médias e desvios padrão das restantes iterações. Toda a informação pormenorizada pode ser consultada no Anexo C. Nas figuras 3.14 e 3.15 pode ver-se a variação da tensão de rotura e extensão após rotura das diferentes iterações de temperatura. A tensão de rotura mantém-se relativamente constante com a variação da temperatura utilizada, não sendo observada qualquer correlação. A extensão após rotura revela-se dependente das temperaturas da zona de controlo 1 e 2 (3.4). Quanto mais altas forem as temperaturas utilizadas, maior será a extensão após rotura. Na tabela 3.10 pode ver-se uma comparação entre os valores obtidos e os valores do fornecedor.



### 3 Trabalho Experimental

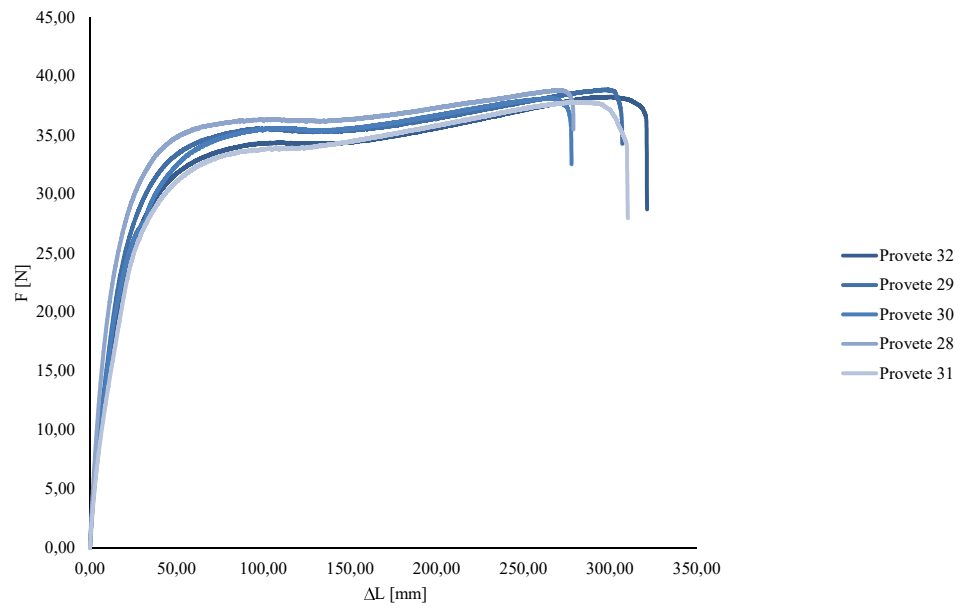


Figura 3.13: Ensaios de tração da iteração de temperaturas 4.

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.9: Dimensões dos provetes ensaiados e resultados obtidos nos ensaios de tração.

Amostra	$b_1$ [mm]	$h$ [mm]	$F$ [N]	$\sigma$ [MPa]	$\Delta L$ [mm]	$\varepsilon$ [%]
Iteração 1						
Média	10,03	4,15	38,15	0,92	262,69	217,10
Desvio padrão	0,00	0,01	0,06	0,01	10,54	8,71
Iteração 2						
Média	10,15	4,15	37,69	0,90	248,85	205,66
Desvio padrão	0,05	0,02	1,63	0,05	45,02	37,21
Iteração 3						
Média	10,22	4,33	41,10	0,93	348,66	288,15
Desvio padrão	0,05	0,06	1,39	0,05	44,66	36,91
Iteração 4						
Provete 32	10,03	4,20	38,26	0,91	321,26	265,50
Provete 29	10,10	4,34	38,87	0,89	306,98	253,70
Provete 30	10,20	4,40	38,13	0,85	277,71	229,51
Provete 28	10,12	4,19	38,81	0,92	278,84	230,45
Provete 31	10,19	4,47	37,80	0,83	310,21	256,37
Média	10,07	4,27	38,57	0,90	314,12	259,60
Desvio padrão	0,04	0,07	0,43	0,02	10,10	8,35
Iteração 5						
Média	10,09	4,11	37,69	0,91	251,11	207,53
Desvio padrão	0,01	0,02	0,71	0,01	5,98	4,94
Iteração 6						
Média	10,14	4,30	35,88	0,82	219,95	181,77
Desvio padrão	0,04	0,03	2,06	0,06	11,08	9,16

### 3 Trabalho Experimental

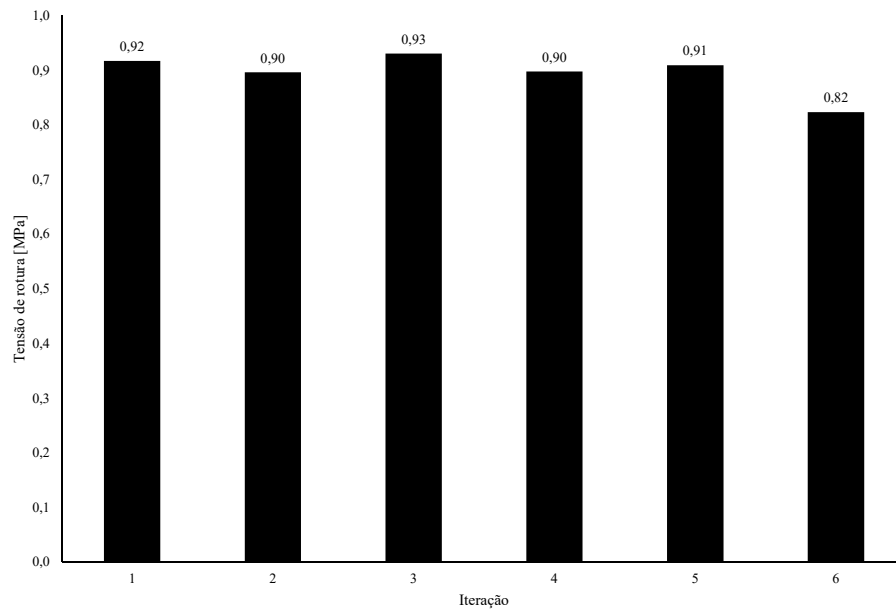


Figura 3.14: Variação da tensão de rotura das diferentes iterações de temperaturas utilizadas.

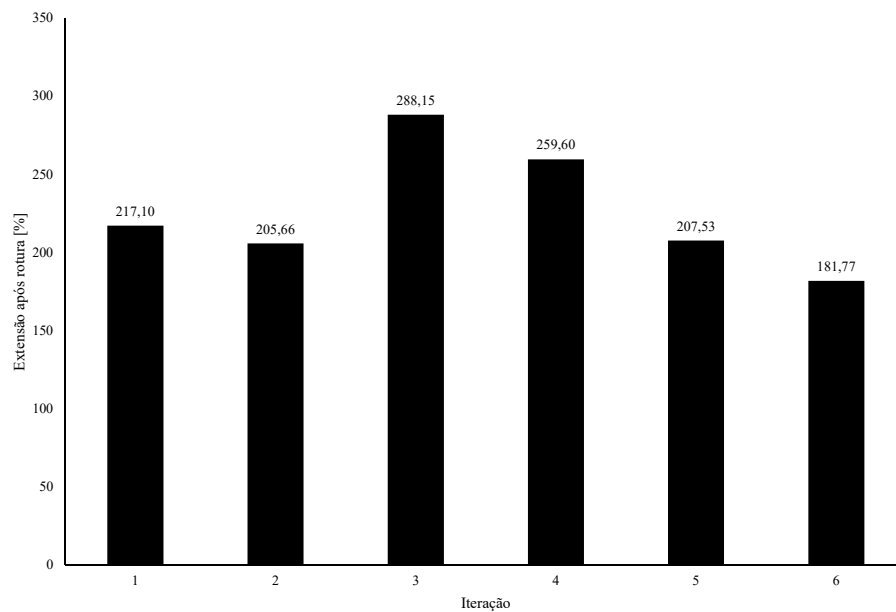


Figura 3.15: Variação da extensão após rotura das diferentes iterações de temperaturas utilizadas.

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.10: Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a tensão de rotura e extensão após rotura do CPC-TE50.

Valor	$\sigma$ [MPa]	$\epsilon$ [%]
Experimental	0.90	259.60
Fornecedor (Corticeira Amorim)	1.10	389.00

#### 3.3.2.4 Índice de fluidez (MFI)

Na tabela 3.11 pode ver-se as pesagens das amostras. A média das pesagens das diferentes amostras é 0.045 g e o valor do MFR (Melt Flow Rate) é 0.9 g/10 min. Na tabela 3.12 pode ver-se uma comparação entre os valores obtidos e os valores do fornecedor.

$$MFR(170^{\circ}C, 2.16\text{ kg}) = \frac{t_{ref} \times m}{t} = \frac{600 \times 0.045}{30} = 0.9\text{ g/10 min}$$

Tabela 3.11: Pesagens das amostras cortadas do extrudido.

Amostra	Massa [g]
1	0.046
2	0.048
3	0.045
4	0.046
5	0.043
6	0.048
7	0.041
8	0.039
Média	0.045
Desvio Padrão	0.003

Tabela 3.12: Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para o índice de fluidez.

Valor	MFR [g/10 min]
Experimental	0.9
Fornecedor (Corticeira Amorim)	1.0

## 3.3.2.5 Resistência à abrasão

Na tabela 3.13 pode ver-se os valores encontrados. Dada a disparidade dos resultados, os mesmos são apresentados individualmente. Esta disparidade pode ser explicada pela heterogeneidade do material. A média obtida das amostras é 601.6 mg ou 546.9 mm<sup>3</sup> (considerando que a densidade do CPC-TE50 é 0.9091 mg/mm<sup>3</sup>) e o desvio padrão é 95.3 mg ou 86.6 mm<sup>3</sup>. Na tabela 3.14 pode ver-se uma comparação entre os valores obtidos e os valores do fornecedor.

Tabela 3.13: Valores obtidos no ensaio de resistência à abrasão.

Amostra	Massa [mg]	Volume [mm <sup>3</sup> ]
1	439,0	399,1
2	537,0	488,2
3	536,0	487,3
4	524,0	476,4
5	715,0	650,0
6	693,0	630,0
7	544,0	494,6
8	715,0	650,0
9	674,0	612,7
10	716,0	650,9
11	575,0	522,7
12	551,0	500,9
Média	601,6	546,9
Desvio Padrão	95.3	86.6

Tabela 3.14: Comparação entre os valores (médias) obtidos experimentalmente e os valores do fornecedor (Anexo D) para a resistência à abrasão.

Valor	Resistência à abrasão [mm <sup>3</sup> ]
Experimental	546.9
Fornecedor (Corticeira Amorim)	530.0

### 3.4 Viabilidade do CPC-TE50 como material para punhos de bicicleta

Com o objetivo de estudar a viabilidade do CPC-TE50 como material alternativo às soluções poliméricas atualmente presentes no mercado, é necessário comparar algumas propriedades mecânicas e térmicas relevantes, assim como ensaiar situações de aplicação real e analisar os custos associados à utilização de cada material. Para esta comparação serão postos à prova três modelos de punhos diferentes. Um modelo em CPC-TE50 fornecido pela Corkyn Composites, um modelo em TPE (Kraton) da marca BERG Cycles, disponível comercialmente com o nome “Basic MTB”, e um modelo em PVC flexível fornecido pela Órbita, que é atualmente utilizado em alguns modelos das suas bicicletas no mercado. Na figura 3.16 pode ver-se os três punhos em questão. Na tabela 3.15 pode ver-se as dimensões gerais dos três punhos. O facto do design dos três punhos ser diferente adiciona uma variável não controlada, porém, as dimensões gerais e espessuras dos punhos são próximas, o que minimiza as possíveis diferenças que se poderiam obter nos resultados.



Figura 3.16: Punhos em CPC-TE50 (a), TPE (Kraton) (b) e PVC (c).

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.15: Dimensões gerais dos punhos utilizados.

Punho	Comprimento [mm]	Diâmetro externo [mm]	Espessura [mm]
CPC-TE50	128	34	5
TPE (Kraton)	125	27	5
PVC	112	29	5

#### 3.4.1 Ensaios: Métodos e equipamentos

##### 3.4.1.1 Dureza

A medição das durezas do TPE (Kraton) e do PVC utilizados nos punhos estudados foi realizada segundo a norma ASTM D2240, com recurso ao instrumento de medição manual de dureza do tipo Shore A, da marca SAUTER, modelo HBA 100-0 (figura 3.6). As medições foram realizadas em atmosfera padrão, a uma temperatura ambiente de 22.2 °C. Foram realizadas cinco medições por amostra. Foi utilizada uma amostra por material, ambas retiradas dos punhos estudados.

##### 3.4.1.2 Densidade

A medição das densidades do TPE (Kraton) e do PVC utilizados nos punhos estudados foi realizada segundo a norma ASTM D 792, com recurso a uma balança da marca Mettler, modelo H31AR (figura 3.7). As medições foram realizadas em atmosfera padrão, a uma temperatura ambiente de 22.2 °C e a uma temperatura de água destilada de 22 °C, com uma densidade de 0.997773 g/cm<sup>3</sup>. Foram realizadas medições em duas amostras por material, retiradas dos punhos estudados. Foi novamente utilizado um peso (sinker) para submergir as amostras. A equação 3.5 demonstra como é feito o cálculo da densidade após medições.

##### 3.4.1.3 Ensaios térmicos

Foram realizados dois ensaios térmicos com o objetivo de testar situações de aplicação real. O primeiro ensaio consistiu em imergir cada punho em água à temperatura de 60 °C  $\pm$  2 °C durante 10 minutos. Após esse tempo de imersão, cada punho foi retirado, seco e foi medida a sua temperatura exterior, com um termopar, a cada 30 segundos durante 10 minutos. Este ensaio tem uma situação real como fundamento: o ciclista comuta para um determinado sítio, aquecendo assim os punhos com as mãos, e estaciona a bicicleta durante alguns minutos. Quando o ciclista voltar a comutar, pretende-se que a temperatura dos punhos não tenha descido em demasia, mantendo-se assim o conforto do ciclista. Este ensaio engloba também qualquer outro tipo de situação que provoque o arrefecimento do punho.

O segundo ensaio consistiu em colocar cada punho numa câmara frigorífica à temperatura de -12 °C  $\pm$  2 °C durante 30 minutos. Após esse tempo de refrigeração cada

### 3 Trabalho Experimental

punho foi retirado e foi medida a sua temperatura exterior, com um termopar, a cada 30 segundos durante 10 minutos, com uma mão colocada no punho (simulação de uso real). Este ensaio tem também uma situação real como fundamento: o ciclista volta a comutar numa bicicleta anteriormente exposta a temperaturas baixas. Pretende-se que a temperatura dos punhos aumente o mais rápido possível, mais uma vez com o conforto do ciclista em mente.

O terceiro ensaio consistiu em colocar os punhos expostos à luz solar de modo a avaliar a evolução da temperatura exterior de cada punho. As medições foram realizadas com um termopar, a cada 10 minutos durante 100 minutos. As medições foram realizadas em duas ocasiões diferentes - a primeira foi dia 7 de Junho (2016), a partir das 17 horas, com uma temperatura ambiente de 21 °C e a segunda foi dia 8 de Junho (2016), a partir das 16 horas, com uma temperatura ambiente de 22 °C.

Foi utilizado um termopar do tipo “K” da marca TME e um termómetro digital da marca RS (modelo 1313) em todas as medições de temperatura durante os três ensaios. Na figura 3.17 pode ver-se o termopar utilizado e o respetivo termómetro digital.



Figura 3.17: Termopar do tipo “K” da marca TME e termómetro digital da marca RS (modelo 1313).

#### 3.4.1.4 Teste qualitativo de usabilidade

Para estudar a usabilidade dos punhos em situações reais, foi pedido a uma amostra de quatro pessoas relacionadas com a área do ciclismo/moto-ciclismo, que experimentassem



### 3 Trabalho Experimental

e avaliassem qualitativamente os três tipos de punhos. Foram recolhidos dados relativos às avaliações dos seguintes parâmetros: conforto, aderência, aderência molhado (chuva ou suor proveniente das mãos) e absorção de vibrações. As avaliações foram feitas atribuindo uma classificação de 1 a 5, sendo: 1 - Muito mau, 2 - Mau, 3 - Suficiente, 4 - Bom, 5 - Muito bom. Foi utilizada uma bicicleta de estrada sem qualquer tipo de sistema de amortecimento.

#### 3.4.1.5 Radiação solar e o envelhecimento dos materiais

Para estudar o envelhecimento dos materiais quando expostos à luz solar, colocou-se os três punhos numa mufla com radiação Ultravioleta durante 6 horas. Na figura 3.18 pode ver-se o equipamento UV utilizado. Foi colocada fita adesiva nos três punhos, ficando exposta à radiação UV apenas uma pequena área dos punhos, permitindo assim observar qualquer possível diferença visual.



Figura 3.18: Equipamento de radiação UV utilizado.

#### 3.4.1.6 Homologação dos punhos em CPC-TE50

Foram realizados dois ensaios de homologação para os punhos em CPC-TE50 segundo os métodos definidos nos pontos 4.1.1 e 4.1.2 da norma ISO 4210-5, como descritos na secção 2.9. Os ensaios foram realizados com recurso a um banco de ensaios estáticos, como se pode ver na figura 3.19. Foram utilizados dois dos punhos produzidos em CPC-TE50 (um por ensaio). Na figura 3.20 pode ver-se o guiador utilizado e respetiva montagem dos dois punhos. Na figura 3.21 pode ver-se os punhos prestes a serem ensaiados após o arrefecimento para o primeiro ensaio e após o aquecimento para o segundo ensaio.

### 3 Trabalho Experimental



Figura 3.19: Banco de ensaios estáticos da ABIMOTA para homologação de punhos para bicicletas.



Figura 3.20: Punhos montados no guidador utilizado para os ensaios de homologação.

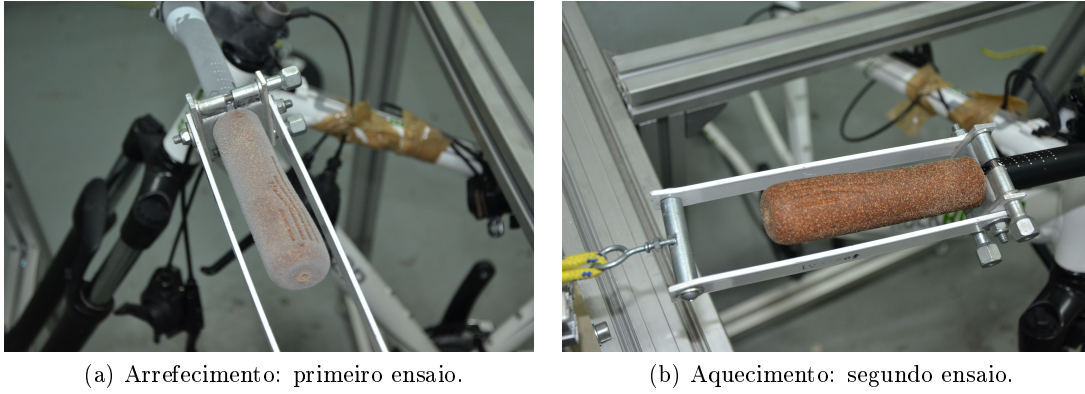


Figura 3.21: Punhos ensaiados.

#### 3.4.2 Ensaios: Resultados

##### 3.4.2.1 Dureza

Na tabela 3.16 pode ver-se os resultados obtidos. O valor da média obtida da dureza do TPE (Kraton) é 49 Shore A, o que é um valor próximo da dureza obtida do CPC-TE50 (55 Shore A). O valor da média obtida da dureza do PVC é 81 Shore A, mostrando-se assim como o material mais duro.

Existe uma correlação entre a dureza e a resistência à abrasão, como por exemplo,  $\varepsilon = k \times H$ , onde  $\varepsilon$  é a resistência à abrasão,  $k$  é uma constante e  $H$  é a dureza do material. Porém, muitos estudos têm revelado que esta correlação nem sempre é verdadeira. Apesar dos progressos significativos na compreensão da resistência à abrasão e nos aspetos influentes nesta propriedade, a indústria dos aços ainda utiliza a dureza do material como indicador principal que ditará a resistência à abrasão do aço. Como consequência, o desenvolvimento de aços com alta resistência à abrasão tem como principal objetivo obter uma elevada dureza do material (Xu et al., 2013). Faria et al. (2007) avaliaram a dureza superficial e a resistência à abrasão de duas resinas compostas (Art-glass e Solidex) assim como a existência de uma correlação entre estas duas propriedades. Concluiu-se que existe uma correlação inversa entre a dureza superficial do material e a sua resistência à abrasão para ambos os materiais estudados, ou seja, quanto maior a dureza superficial, menor o desgaste. Já no caso dos plásticos, Budinski (1997) estudou o papel da dureza na resistência à abrasão de diversos materiais. Neste caso, não se observou qualquer correlação entre as duas propriedades. Esta variabilidade de resultados demonstra que a correlação entre a dureza do material e a sua resistência à abrasão nem sempre é verdadeira e que poderá ter outros fatores influentes.

No que diz respeito à usabilidade dos punhos, a dureza reflete-se na sensação ao toque e no conforto do utilizador, principalmente em situações em que as vibrações resultantes do piso onde a bicicleta comuta possam ser transmitidas para as mãos do utilizador.

### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.16: Resultados obtidos após medições de dureza do TPE (Kraton), PVC e CPC-TE50 (valores em Shore A).

Material	TPE (Kraton)	PVC	CPC-TE50
1ª Medição	48	84	
2ª Medição	48	79	
3ª Medição	49	82	
4ª Medição	48	80	
5ª Medição	50	82	
Média	49	81	55
Desvio Padrão	0.89	1.95	

#### 3.4.2.2 Densidade

Na tabela 3.17 pode ver-se as medições realizadas e resultados obtidos. O valor da média obtida para a densidade do TPE (Kraton) é  $0.9911 \text{ g/cm}^3$  e o desvio padrão é  $0.014 \text{ g/cm}^3$ . Já no caso do PVC, o valor da média obtida para a densidade é  $1.4353 \text{ g/cm}^3$  e o desvio padrão é  $0.007 \text{ g/cm}^3$ . Considerando a situação em que são produzidos punhos com o mesmo design (volume), o punho de CPC-TE50 ( $0.9091 \text{ g/cm}^3$ ) será o mais leve e o de PVC o mais pesado.

Tabela 3.17: Medições realizadas e resultados obtidos de densidade do TPE (Kraton), PVC e CPC-TE50.

Material	TPE (Kraton)		PVC		CPC-TE50
Amostra	1	2	1	2	
$a + \text{massa do fio (ar) [g]}$	1.1250	2.3944	1.8593	3.7130	
Massa do fio (ar) [g]	0.0470	0.0284	0.0409	0.0300	
$a$ [g]	1.0780	2.3660	1.8184	3.6830	
$b$ [g]	8.8971	8.8900	9.4494	9.9981	
$w$ [g]	8.9153	8.8823	8.8907	8.8845	
$D^{22C}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	0.9812	1.001	1.4403	1.4302	
Média [ $\text{g/cm}^3$ ]	0.9911		1.4353		0.9091
Desvio Padrão [ $\text{g/cm}^3$ ]	0.014		0.007		

## 3.4.2.3 Ensaios térmicos

Relativamente ao primeiro ensaio, pode ver-se os resultados obtidos das medições de temperatura na figura 3.22 e as variações de temperatura na tabela 3.18. O CPC-TE50 é ligeiramente mais isolante do que o TPE (Kraton) devido à presença da cortiça, o que resulta num arrefecimento mais lento, mostrando-se assim como o material ideal neste tipo de situação. O PVC é o material mais condutor, sendo assim o menos apropriado.

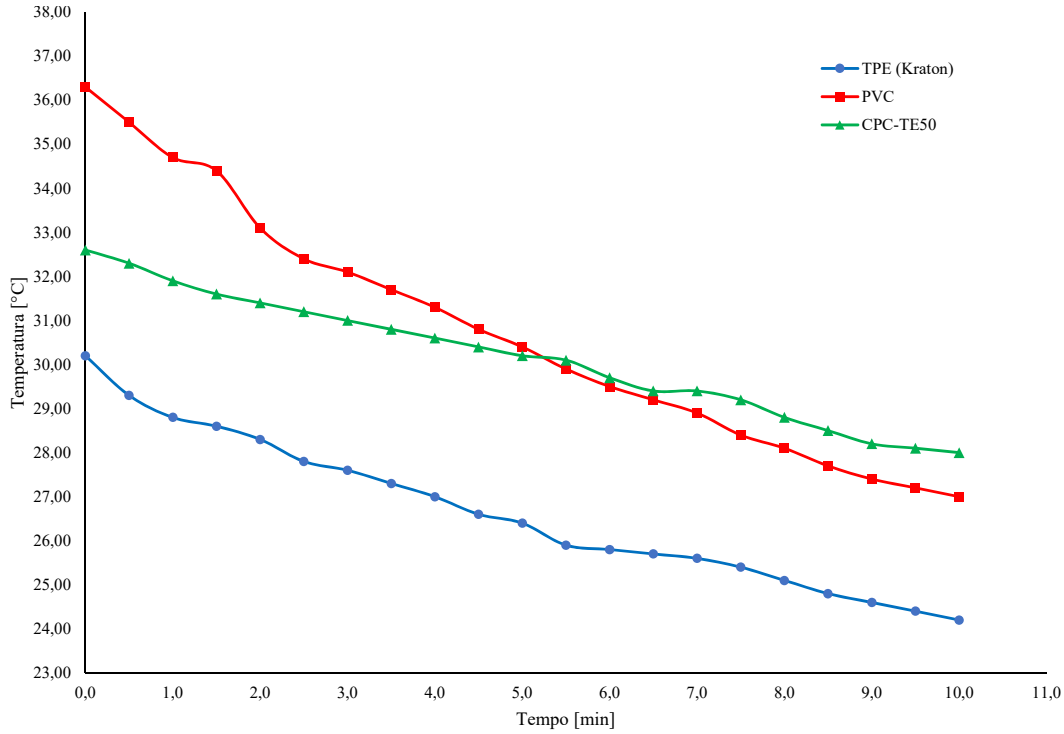


Figura 3.22: Medições de temperatura dos três punhos após submersão.

Tabela 3.18: Variação da temperatura exterior dos punhos após submersão.

Material	CPC-TE50	TPE (Kraton)	PVC
$T_1$ (°C) - Temp. pré-imersão	23.1	22.2	22.6
$T_2$ (°C) - Temp. pós-imersão	32.6	30.2	36.3
$\Delta T_1 = T_2 - T_1$	+9.5	+8.0	+13.7
$T_3$ (°C) - Temp. pós-arrefecimento	28.0	24.2	27.0
$\Delta T_2 = T_3 - T_2$	-4.6	-6.0	-9.3

Relativamente ao segundo ensaio, pode ver-se os resultados obtidos das medições de temperatura na figura 3.23 e as variações de temperatura na tabela 3.19. Apesar de

### 3 Trabalho Experimental

não se observar diferenças significativas, o facto do CPC-TE50 ser um material mais isolante fez com que tenha arrefecido menos durante o processo de refrigeração e aquecido mais lentamente após refrigeração. O PVC e o TPE (Kraton) são os materiais mais apropriados neste tipo de situação, porém, o ciclista teria uma sensação mais fria nos momentos iniciais.

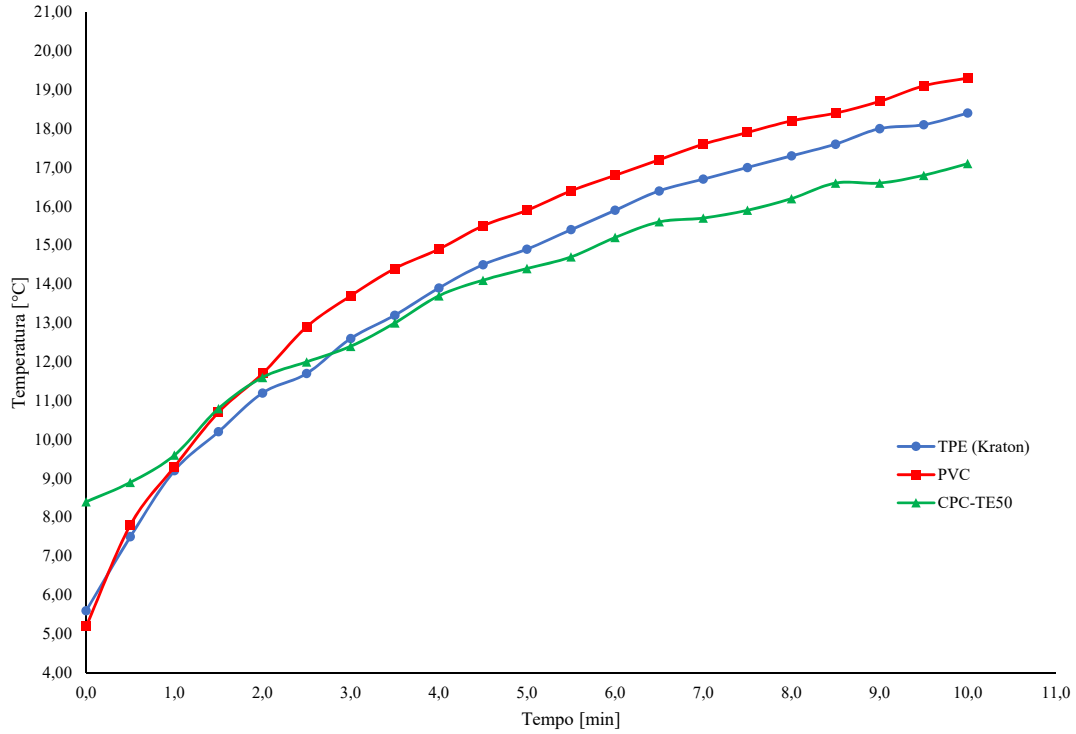


Figura 3.23: Medições de temperatura dos três punhos após refrigeração.

Tabela 3.19: Variação da temperatura exterior dos punhos após refrigeração.

Material	CPC-TE50	TPE (Kraton)	PVC
$T_1$ (°C) - Temp. pré-refrigeração	18.7	19.8	18.7
$T_2$ (°C) - Temp. pós-refrigeração	8.4	5.6	5.2
$\Delta T_1 = T_2 - T_1$	-10.3	-14.2	-13.5
$T_3$ (°C) - Temp. pós-aquecimento	17.1	18.4	19.3
$\Delta T_2 = T_3 - T_2$	+8.7	+12.8	+14.1

Relativamente ao terceiro ensaio, pode ver-se os resultados obtidos das medições de temperatura nas figuras 3.24 e 3.25. Observa-se uma variação inconstante de temperaturas devido à variabilidade da luz solar e outros agentes naturais (por exemplo, obstrução

### 3 Trabalho Experimental

da luz solar por parte de nuvens ocasionais). Mais uma vez, o CPC-TE50 revela ser o material mais isolante, sendo o que aquece menos com a exposição solar. Este aspeto pode ser positivo em climas mais quentes, onde se pretende que a temperatura do punho não atinja valores excessivamente altos.

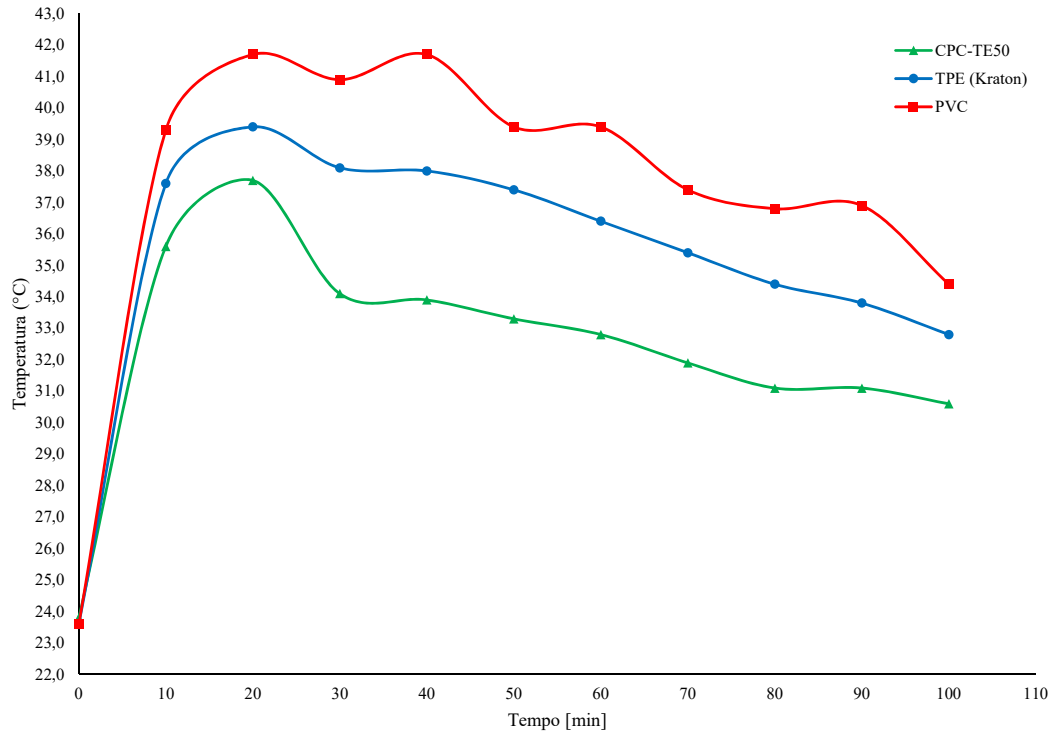


Figura 3.24: Medições de temperatura dos três punhos com exposição solar (7 de Junho de 2016, 17 horas).



### 3 Trabalho Experimental

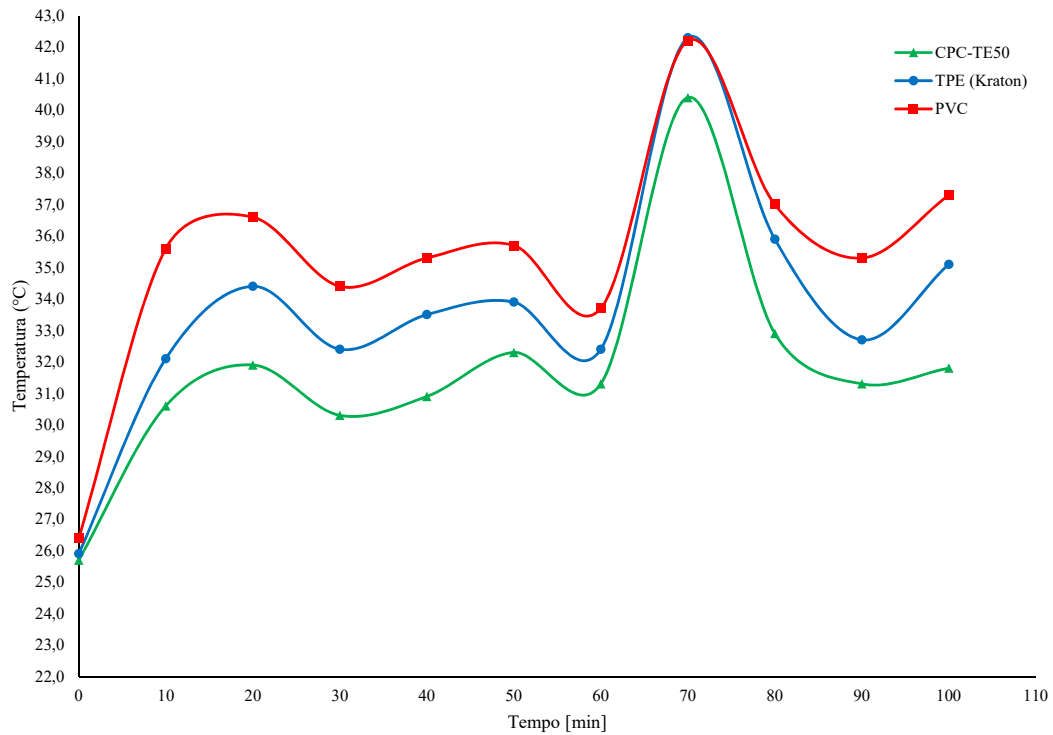


Figura 3.25: Medições de temperatura dos três punhos com exposição solar (8 de Junho de 2016, 16 horas).

#### 3.4.2.4 Teste qualitativo de usabilidade

Na tabela 3.20 pode ver-se os dados recolhidos e na figura 3.26 estão indicadas as médias obtidas. Os punhos de CPC-TE50 foram os que obtiveram melhor avaliação nos quatro parâmetros, apresentando assim melhorias consideráveis quando em comparação com as duas soluções poliméricas mais utilizadas no mercado.



### 3 Trabalho Experimental

Tabela 3.20: Dados recolhidos no teste qualitativo de usabilidade.

Material	ID	Conforto	Aderência	Ad. molhado	Abs. de vibrações
PVC	1	1	1	1	1
	2	1	1	1	1
	3	1	1	1	3
	4	2	1	1	1
TPE (Kraton)	1	3	4	2	2
	2	3	5	2	3
	3	3	4	2	3
	4	2	4	2	2
CPC-TE50	1	4	5	2	3
	2	4	5	2	4
	3	4	5	3	3
	4	5	5	2	4

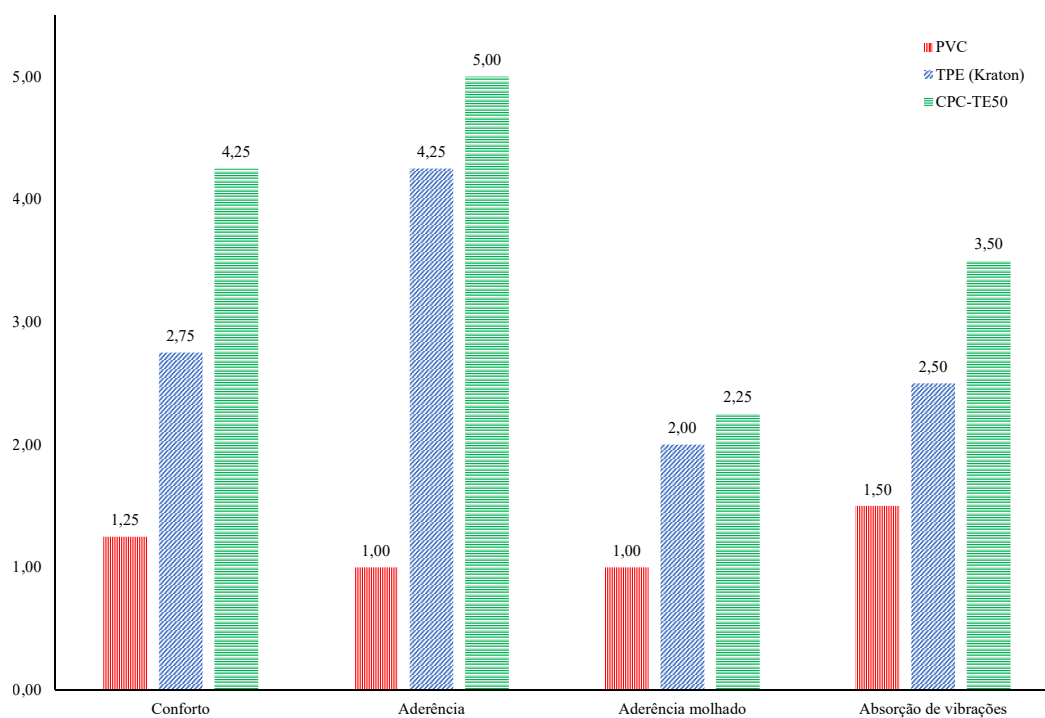


Figura 3.26: Médias obtidas do teste qualitativo de usabilidade.

### 3.4.2.5 Radiação solar e o envelhecimento dos materiais

Não se observou qualquer tipo de alteração. É possível concluir que 6 horas não são suficientes para conseguir observar qualquer tipo de degradação nos três materiais. Para este tipo de estudo poderá ser necessário equipamento para teste de envelhecimento acelerado (por exemplo, QUV) e um tipo de ensaio normalizado (por exemplo, segundo a norma ASTM G154).

### 3.4.2.6 Homologação dos punhos em CPC-TE50

O punho suportou a força de remoção especificada no ensaio de arrefecimento. Porém, o mesmo não aconteceu no ensaio com água quente, tendo-se desacoplado do guiador. O resultado geral do ensaio de homologação dos punhos em CPC-TE50 foi dado como “Não Conforme”.

Para ultrapassar este problema, o diâmetro interno do punho deverá ser reduzido ligeiramente de forma iterativa e experimental, com o objetivo de reduzir a folga entre a superfície interna do punho e a superfície externa do guiador seja menor, evitando assim a penetração da água quente.

### 3.4.3 Análise de custos dos materiais

Um dos pontos mais importantes ao apresentar um novo produto no mercado é a sua viabilidade económica. Considerando que toda a logística do processo de fabrico é igual para a produção de punhos nos três tipos de materiais (no caso do PVC é necessário que a máquina injetora esteja equipada com um desgasificador), a única variável onde existirá diferença é no custo dos materiais. Na tabela 3.21 estão apresentados os diferentes preços para os três materiais. Considerando que os três tipos de punhos são produzidos com o mesmo molde e processo de fabrico, o punho de PVC será o mais barato com um custo de 0.359 cêntimos/cm<sup>3</sup>, seguido pelo punho de TPE (Kraton) com um custo de 0.446 cêntimos/cm<sup>3</sup> e finalmente o punho de CPC-TE50 com um custo de 0.545 cêntimos/cm<sup>3</sup>, sendo este o punho mais caro.

Tabela 3.21: Preços dos materiais: CPC-TE50, TPE (Kraton) e PVC flexível.

Material	Densidade		Preço	
	g/cm <sup>3</sup>		EUR/g	EUR/cm <sup>3</sup>
CPC-TE50	0.9091	0.00600 (Corkyn Composites)		0.00545
TPE (Kraton)	0.9911	0.00450 (Corkyn Composites)		0.00446
PVC	1.4353	0.00250 (CES EduPack 2015)		0.00359

## 4 Conclusões

As conclusões seguintes podem ser feitas com base nos resultados apresentados neste trabalho.

No que toca ao processo de moldação por injeção do CPC-TE50, é de registar que temperaturas de injeção excessivamente altas resultam em provetes com defeitos, como bolhas de gás ou mau acabamento superficial, assim como num escurecimento da cortiça.

No que diz respeito à caracterização do CPC-TE50, este apresenta uma dureza de 55 Shore A, uma densidade de  $0.9091 \text{ g/cm}^3$ , uma tensão de rotura de  $0.90 \text{ MPa}$ , uma extensão após rotura de  $259.60 \%$ , um índice de fluidez de  $0.9 \text{ g/10 min}$  e uma resistência à abrasão de  $546.9 \text{ mm}^3$ .

A tensão de rotura mantém-se relativamente constante com a variação das temperaturas de injeção utilizadas, não sendo observada qualquer correlação. A extensão após rotura revela-se dependente das temperaturas de injeção utilizadas. Quanto mais altas forem as temperaturas de injeção, maior será a extensão após rotura.

Quanto ao estudo comparativo de viabilidade do CPC-TE50 como material alternativo aos polímeros mais recorrentes - a dureza do TPE (Kraton) é 49 Shore A e a do PVC é 81 Shore A. Esta propriedade reflete-se, em termos práticos, na sensação ao toque e no conforto do utilizador. A densidade do TPE (Kraton) é  $0.9911 \text{ g/cm}^3$  e a do PVC é  $1.4353 \text{ g/cm}^3$ . O CPC-TE50 apresenta o menor valor de densidade dos três materiais, pelo que numa situação em que sejam produzidos punhos com o mesmo design/molde, o punho de CPC-TE50 será o mais leve e o de PVC o mais pesado. O CPC-TE50 é o material mais isolante, devido à presença da cortiça, o que resulta num aquecimento ou arrefecimento mais lento do punho e consequentemente numa maior facilidade em manter uma determinada temperatura. O CPC-TE50 é o material que menos aquece com exposição solar. Nos testes qualitativos de usabilidade, os punhos de CPC-TE50 obtiveram a melhor avaliação em todos parâmetros, apresentando assim melhorias consideráveis quando em comparação com as duas soluções poliméricas mais utilizadas no mercado. É possível concluir que 6 horas não são suficientes para conseguir observar qualquer tipo de degradação dos três materiais quando expostos à radiação UV. Quanto à homologação dos punhos em CPC-TE50, o resultado dos punhos foi dado como “Não Conforme”. No que diz respeito aos custos associados à utilização de cada material para o fabrico de punhos com o mesmo design, o punho de PVC será o mais barato com um custo de  $0.359 \text{ cêntimos/cm}^3$ , seguido pelo punho de TPE (Kraton) com um custo de  $0.446 \text{ cêntimos/cm}^3$  e finalmente o punho de CPC-TE50 com um custo de  $0.545 \text{ cêntimos/cm}^3$ , sendo este o punho mais caro.

## 5 Trabalhos Futuros

No desenrolar de todo este trabalho foram surgindo aspetos que podem ser abordados, futuramente, de forma mais detalhada.

Como já dito anteriormente, o facto do design dos três punhos ser diferente adiciona uma variável não controlada. Com o objetivo de remover essa variável e qualquer erro associado aos resultados obtidos, é necessário produzir punhos iguais, com os três materiais (ou mais, caso se ache pertinente), através do processo de moldação por injeção.

A máquina injetora utilizada para produzir os provetes normalizados não permitiu um controlo constante e rigoroso das temperaturas do cilindro de plasticização. Seria interessante utilizar outro equipamento de modo a possibilitar um estudo mais sistemático da influência das temperaturas de injeção nas propriedades mecânicas do material.

No que diz respeito aos testes qualitativos de usabilidade realizados, teria todo o interesse expandir o número de pessoas participantes, com o objetivo de ser feito um estudo estatístico mais detalhado.

Quanto ao estudo sobre o envelhecimento dos materiais com radiação solar, considerando que não foi possível retirar qualquer tipo de conclusão relevante, é necessário realizar um ensaio normalizado de envelhecimento acelerado com radiação UV.

No que diz respeito à homologação dos punhos em CPC-TE50, deve reduzir-se o diâmetro interno do punho de forma iterativa e experimental, com o objetivo de evitar a penetração da água quente entre a superfície interna do punho e a superfície externa do guiador utilizado.

## Referências

- Alcântara, I., F. Teixeira-Dias, and M. Paulino (2013, jan). Cork composites for the absorption of impact energy. *Composite Structures* 95, 16–27.
- Ana Carina, P., B. Han, P. Helena, and V. Joost (2012). Cork and sustainability: Discussing the sustainable use of the material from a design perspective. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)* 17(3), 360–363.
- APCOR (2015a). APCOR – Mercados. Acedido a 3 de Abril de 2016. <http://www.apcor.pt/cortica/mercados/>.
- APCOR (2015b). APCOR – O que é? Acedido a 3 de Abril de 2016. <http://www.amorim.com/a-cortica/o-que-e/>.
- ASTM D2240, S. (2000). Standard test method for rubber property - durometer hardness. Technical report, American Society of the International Association for Testing and Materials.
- BOY, I. (2002). Manual de instrucciones - moldeadora automática por inyección - boy 22d. Technical report.
- Budinski, K. G. (1997, mar). Resistance to particle abrasion of selected plastics. *Wear* 203-204, 302–309.
- Cao, Z., Y. Yang, J. Lu, and F. Gao (2015). Two-time-dimensional model predictive control of weld line positioning in bi-injection molding. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54(17), 4795–4804.
- Corticeira Amorim, I. (2015). Breve Sinopse Histórica, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça. Acedido a 3 de Abril de 2016. <http://www.amorim.com/a-cortica/breve-sinopse-historica/>.
- Cunha, A. M. (2003). *Manu do projectista para moldes de injeção de plástico*, Volume 2.
- Eriksen, M., L. C. M. Lebreton, H. S. Carson, M. Thiel, C. J. Moore, J. C. Borerro, F. Galgani, P. G. Ryan, and J. Reisser (2014). Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE* 9(12).
- Faria, A. C. L., U. M. Benassi, R. C. S. Rodrigues, R. F. Ribeiro, and M. d. G. C. de Mattos (2007). Analysis of the relationship between the surface hardness and wear resistance of indirect composites used as veneer materials. *Brazilian dental journal* 18(1), 60–64.

## Referências

- Fernandes, E. M., I. M. Aroso, J. F. Mano, J. A. Covas, and R. L. Reis (2014, dec). Functionalized cork-polymer composites (CPC) by reactive extrusion using suberin and lignin from cork as coupling agents. *Composites Part B: Engineering* 67, 371–380.
- Fernandes, E. M., V. M. Correlo, J. A. Chagas, J. F. Mano, and R. L. Reis (2011, jun). Properties of new cork-polymer composites: Advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials. *Composite Structures* 93(12), 3120–3129.
- Fernandes, E. M., V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis (2013, apr). Novel cork-polymer composites reinforced with short natural coconut fibres: Effect of fibre loading and coupling agent addition. *Composites Science and Technology* 78, 56–62.
- Fernandes, E. M., V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis (2015, oct). Cork-polymer biocomposites: Mechanical, structural and thermal properties. *Materials & Design* 82, 282–289.
- Fernandes, E. M., J. F. Mano, and R. L. Reis (2013, nov). Hybrid cork-polymer composites containing sisal fibre: Morphology, effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction. *Composite Structures* 105, 153–162.
- Gil, L. (2009). Cork Composites: A Review. *Materials* 2(3), 776–789.
- Gil, L. (2011). Environmental, sustainability and ecological aspects of cork products for building. *Ciência & Tecnologia de Materiais*, 87–90.
- Gil, L. (2012). Cortiça. In *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*, Chapter 13, pp. 663–715. Lisboa: ISTPress.
- Gil, L. (2014, apr). Cork: a strategic material. *Frontiers in Chemistry* 2(Abril), 1–2.
- Gil, L. (2015a). New Cork-Based Materials and Applications. *Materials* 8(2), 625–637.
- Gil, L. M. D. C. C. (2015b). Cork: sustainability and new applications. *Frontiers in Materials* 1:38.
- Grelle, P. F. and K. A. Kerouac (1998). Update on new plastic injection molding processes. *Automotive Engineering International* 106(1), 85–87.
- Grigorescu, R. M., F. Ciuprina, P. Ghioca, M. Ghiurea, L. Iancu, B. Spurcaci, and D. M. Panaitescu (2016, feb). Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 89, 97–106.
- Halden, R. U. (2010, jan). Plastics and health risks. *Annual review of public health* 31, 179–94.
- Herrmans (2016). GRIPS - Products - Herrmans Oy Ab. Acedido a 21 de Abril de 2016. <http://www.herrmans.eu/start-english/products?segmentId=3>.

## Referências

- ISO 1133, S. (1997). Determination of the melt mass-flow rate (mfr) and the melt volume-flow rate (mvr) of thermoplastics. Technical report, International Organization for Standardization.
- ISO 20871, S. (2001). Footwear - test methods for outsoles - abrasion resistance. Technical report, International Organization for Standardization.
- ISO 4210-2, S. (2014). Cycles - safety requirements for bicycles - part 2: Requirements for city and trekking, young adult, mountain and racing bicycles. Technical report, International Organization for Standardization.
- ISO 4210-5, S. (2014). Cycles - safety requirements for bicycles - part 5: Steering test methods. Technical report, International Organization for Standardization.
- ISO 527-2, S. (1996). Plastics - determination of tensile properties - part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. Technical report, International Organization for Standardization.
- Kamal, M. R., A. I. Isayev, and S.-J. Liu (2009). *Injection molding : technology and fundamentals*. Hanser Publications.
- Khoramnejadian, S., J. J. Zavareh, and S. Khoramnejadian (2011). Bio-based plastic a way for reduce municipal solid waste. *Procedia Engineering* 21, 489–495.
- Kim, M. H., S. H. Kim, H. L. Kwak, Y. D. Park, S. S. Hwang, C. M. Koo, and S. M. Hong (2010, apr). Electromechanical Strain Responses of SEBS/Carbon Composite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 520(1), 44/[320]–48/[324].
- Kraton Polymers, I. (2015). Report on form 10-k. Technical report, UNITED STATES SECURITIES AND EXCHANGE COMMISSION. Washington, D.C. 20549.
- Kraton Polymers, I. (2016a). Competitive Strengths - Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 23 de Março de 2016. <http://www.kraton.com/about/strengths.php>.
- Kraton Polymers, I. (2016b). History - Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 23 de Março de 2016. <http://www.kraton.com/about/history.php>.
- Kraton Polymers, I. (2016c). Innovation - Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 24 de Março de 2016. <http://www.kraton.com/innovation/history.php#>.
- Kraton Polymers, I. (2016d). Kraton D SBS - Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 25 de Março de 2016. [http://www.kraton.com/products/Kraton\\_D\\_SBS.php](http://www.kraton.com/products/Kraton_D_SBS.php).
- Kraton Polymers, I. (2016e). Kraton D SIS - Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 28 de Março de 2016. [http://www.kraton.com/products/Kraton\\_D\\_SIS.php](http://www.kraton.com/products/Kraton_D_SIS.php).

## Referências

- Kraton Polymers, I. (2016f). Kraton G - Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 28 de Março de 2016. [http://www.kraton.com/products/Kraton\\_G\\_SEBS\\_SEPS.php](http://www.kraton.com/products/Kraton_G_SEBS_SEPS.php).
- Kraton Polymers, I. (2016g). Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 23 de Março de 2016. <http://www.kraton.com/about/facilities.php>.
- Kraton Polymers, I. (2016h). Our Brand - Kraton Polymers - Giving Innovators Their Edge. Acedido a 23 de Março de 2016. <http://www.kraton.com/about/brand.php>.
- Kuester, S., C. Merlini, G. M. Barra, J. C. Ferreira, A. Lucas, A. C. de Souza, and B. G. Soares (2016, jan). Processing and characterization of conductive composites based on poly(styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) (SEBS) and carbon additives: A comparative study of expanded graphite and carbon black. *Composites Part B: Engineering* 84, 236–247.
- Malik, W. (2016, mar). Sperm Whales Found Full of Car Parts and Plastics. Acedido a 6 de Abril de 2016. <http://news.nationalgeographic.com/2016/03/160331-car-parts-plastics-dead-whales-germany-animals/>.
- Maxim Integrated, I. (2015). Injection Molding an IC into a Connector or Consumable Item - Application Note - Maxim. Acedido a 16 de Abril de 2016. <https://www.maximintegrated.com/en/app-notes/index.mvp/id/4717>.
- McCrum, N. G., C. P. Buckley, and C. B. Bucknall (1988). *Principles of polymer engineering*. Oxford: Oxford University Press.
- Mestre, A. and L. Gil (2011). Cork for sustainable product design. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 52–63.
- North, E. J. and R. U. Halden (2013, jan). Plastics and environmental health: the road ahead. *Reviews on environmental health* 28(1), 1–8.
- Perlin, A. P., G. Guedes, M. Nunes, and P. Ferreira (2013). Indicadores de sustentabilidade da indústria de cortiça portuguesa.
- PVC (2016a). History - PVC. Acedido a 20 de Abril de 2016. <http://www.pvc.org/en/p/history>.
- PVC (2016b). PVC's Physical Properties - PVC. Acedido a 20 de Abril de 2016. <http://www.pvc.org/en/p/pvcs-physical-properties>.
- Quercus (2014). Green Cork. Acedido a 2 de Maio de 2016. <http://www.greencork.org>.
- Rosato, D. V. and M. G. Rosato (2000). *Injection molding handbook* (3rd ed.). Norwell: Kluwer Academic Publishers.
- Sharma, R. and P. P. Bansal (2015, aug). Use of Different Forms of Waste Plastic in Concrete - A Review. *Journal of Cleaner Production* 112, 473–482.



## Referências


- Soares, B., L. Reis, and L. Sousa (2011). Cork composites and their role in sustainable development. *Procedia Engineering* 10, 3214–3219.
- Titow, M. (1984). *PVC Technology* (4th ed.). Dordrecht: Elsevier.
- Tong, X., Q. Wang, H.-x. Wang, X.-H. Li, W. Wu, and X.-y. Che (2014, jan). Fabrication of pH sensitive amphiphilic hot-melt pressure sensitive adhesives for transdermal drug delivery system. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 48, 217–223.
- Turng, L. S. (2001). Special and emerging injection molding processes. *Journal of Injection Molding Technology* 5(3), 160–179.
- Vilela, C., A. F. Sousa, C. S. Freire, A. J. Silvestre, and C. Pascoal Neto (2013, aug). Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers. *Biomass and Bioenergy* 55, 148–155.
- Wu, H., V. K. Thakur, and M. R. Kessler (2016). Novel low-cost hybrid composites from asphaltene/SBS tri-block copolymer with improved thermal and mechanical properties. *Journal of Materials Science* 51(5), 2394–2403.
- Xu, X., W. Xu, F. H. Ederveen, and S. van der Zwaag (2013, apr). Design of low hardness abrasion resistant steels. *Wear* 301(1-2), 89–93.
- Zheng, Y., E. K. Yanful, and A. S. Bassi (2005, oct). A review of plastic waste biodegradation. *Critical Reviews In Biotechnology* 25(4), 243–250.
- Zhu, J., B. Birgisson, and N. Kringos (2014, may). Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal* 54, 18–38.

## Anexo A





Ritchey ([www.ritcheyllogic.com](http://www.ritcheyllogic.com))

Modelo	Material	Imagem
Trail Grip	TPE (Kraton)	
True Grip X	TPE (Kraton)	
Ergo True Grip	CR	
True Grip	CR	




## Anexo A

Classic Genuine Leather	Pele	
-------------------------	------	------------------------------------------------------------------------------------





### Humpert - Ergotec ([www.humpert.com](http://www.humpert.com))

Modelo	Material	Imagem
AC-07/2	CPC (Dura-Cork)	
ACS-07/2	CPC, TPE (Dura-Cork, Kraton)	
AK-06	TPE (Kraton)	
AKS-07/4	TPE (Kraton)	

Anexo A

AKSB-09/2.2	TPE (Kraton)	
RK-04/2	TPE (Kraton)	
AL-07/2	Pele	

**Herrmans ([www.herrmans.eu](http://www.herrmans.eu))**

Modelo	Material	Imagem
ENDORFIN 3D01	TPE (Kraton)	
ADRENALIN 3D02	TPE (Kraton)	
LINE DD36	TPE (Kraton)	
CLIK DD37	TPE (Kraton)	

Anexo A

SHARK LOCK DD38	TPE (Kraton)	
GRIT DD33	TPE (Kraton)	
RIB LOCK DD35 B	TPE (Kraton)	
DIAMOND LOCK DD28	TPE (Kraton)	
CUADRO LOCK DD24	TPE (Kraton)	
GRIT DD33 CORK	CPC (Cortiça - Kraton)	
OXY DD29	TPE (Kraton)	
PRIMERGO DD14	TPE (Kraton)	
ERGO DD08	TPE (Kraton)	
AIRO DD26	TPE (Kraton)	
ZEGLO DD04	TPE (Kraton)	
SHIMANO DD00	TPE (Kraton)	

Anexo A

PRIMERGO JET DD23 CORK	CPC, TPE (Kraton)	
PRIMERGO DD14 CORK	CPC, TPE (Kraton)	
ZEGLO DD04 CORK	CPC, TPE (Kraton)	
ZEGLO LEATHER	TPE (Kraton), Pele	
ERGO 84	PVC, TPE (Kraton)	
ZEGLO 95	PVC, TPE (Kraton)	
MOZA 91	PVC, TPE (Kraton)	
CUT 93	PVC, TPE (Kraton)	
90	PVC, TPE (Kraton)	
DIAMOND DD25	TPE (Kraton)	
WOODOO DD07	TPE (Kraton)	




Anexo A

DUDE DD27	TPE (Kraton)	
UDE DD02	TPE (Kraton)	
GRIND 104	PVC, TPE (Kraton)	
ZALMIAC 96	PVC, TPE (Kraton)	
UDE 92	PVC, TPE (Kraton)	
MAXI WET 99	PVC, TPE (Kraton)	
89	PVC, TPE (Kraton)	
68	PVC, TPE (Kraton)	
50	PVC, TPE (Kraton)	
52	PVC, TPE (Kraton)	
45	PVC, TPE (Kraton)	
SHIMANO 88	TPE (Kraton)	
INK 102	TPE (Kraton)	
INK HALF FLANGE 103	TPE (Kraton)	

Anexo A


SMILE SAFETY 101	TPE (Kraton)	
82	TPE (Kraton)	
KIDS SAFETY 98	TPE (Kraton)	
NINO 94	TPE (Kraton)	
SMILE 61	TPE (Kraton)	

**BERG Cycles ([www.bergcycles.com](http://www.bergcycles.com))**



Modelo	Material	Imagem
Trailrock Sport	TPE (Kraton)	
Basic MTB	TPE (Kraton)	
Trailrock	TPE (Kraton)	



Anexo A

Tribe	TPE (Kraton)	
-------	--------------	------------------------------------------------------------------------------------

**B'TWIN ([www.btwinn.com](http://www.btwinn.com))**

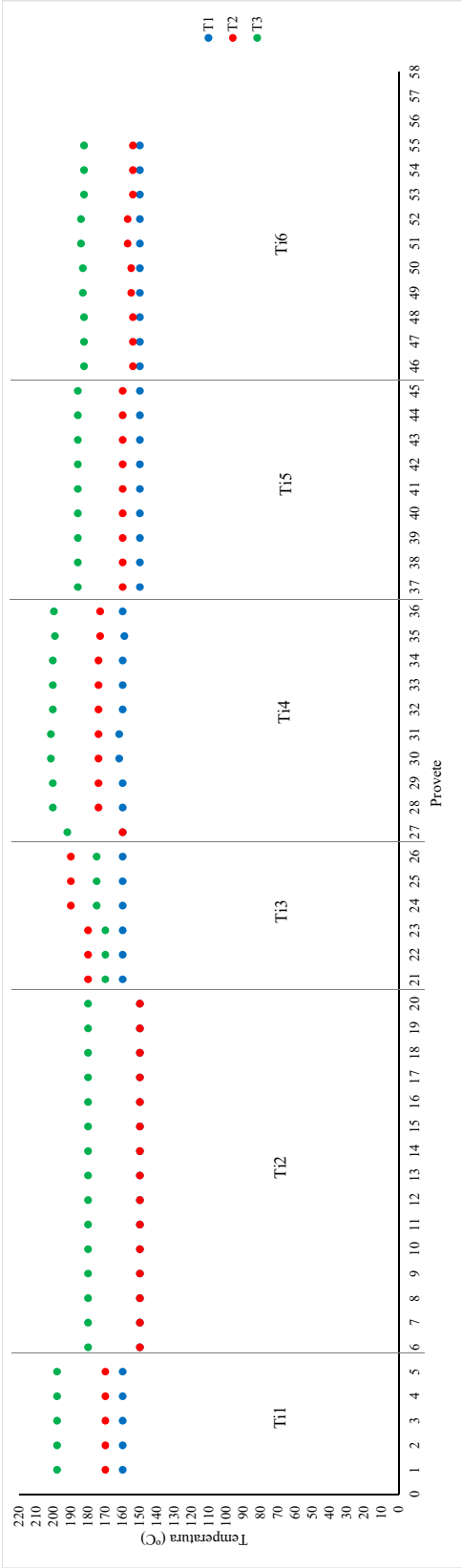
Modelo	Material	Imagem
100 SHORT SPORT	EVA	
CITY 500	TPU	

## Anexo B

Provete	$T_{i1}$ (°C)	$T_{i2}$ (°C)	$T_{i3}$ (°C)		$T_{i3}$ (°C)
			60%	50%	
1	160	170	198		198
2	160	170	198		198
3	160	170	198		198
4	160	170	198		198
5	160	170	198		198
6	150	150	180		180
7	150	150	180		180
8	150	150	180		180
9	150	150	180		180
10	150	150	180		180
11	150	150	180		180
12	150	150	180		180
13	150	150	180		180
14	150	150	180		180
15	150	150	180		180
16	150	150	180		180
17	150	150	180		180
18	150	150	180		180
19	150	150	180		180
20	150	150	180		180
21	160	180		170	170
22	160	180		170	170
23	160	180		170	170
24	160	190		175	175
25	160	190		175	175
26	160	190		175	175
27	160	160	192		192
28	160	174	200,4		200,4
29	160	174	200,4		200,4
30	162	174	201,6		201,6
31	162	174	201,6		201,6
32	160	174	200,4		200,4
33	160	174	200,4		200,4

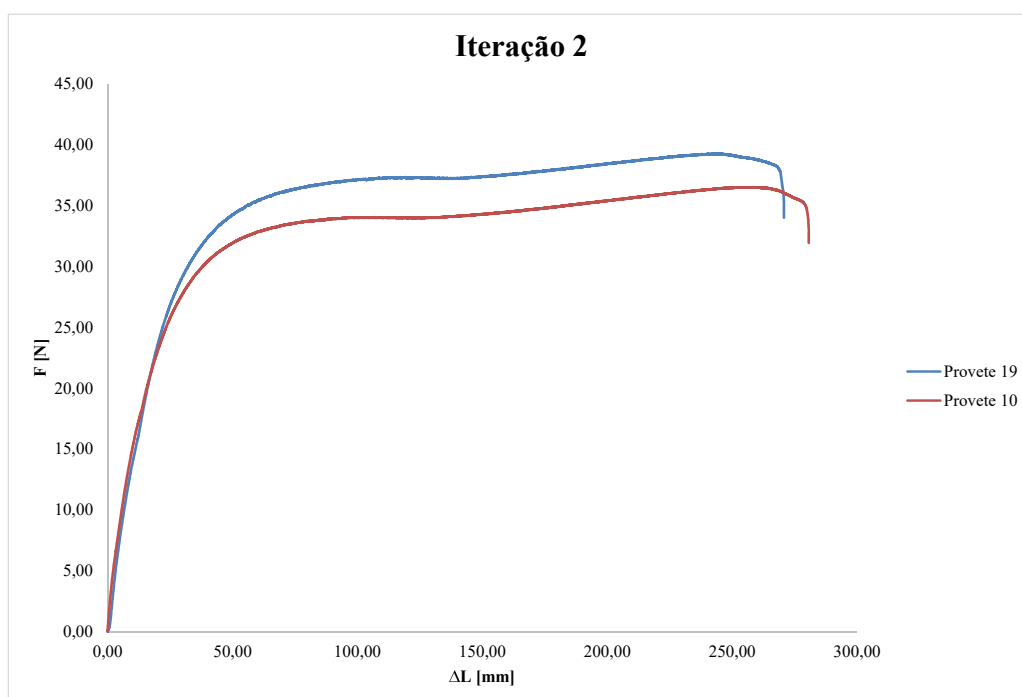
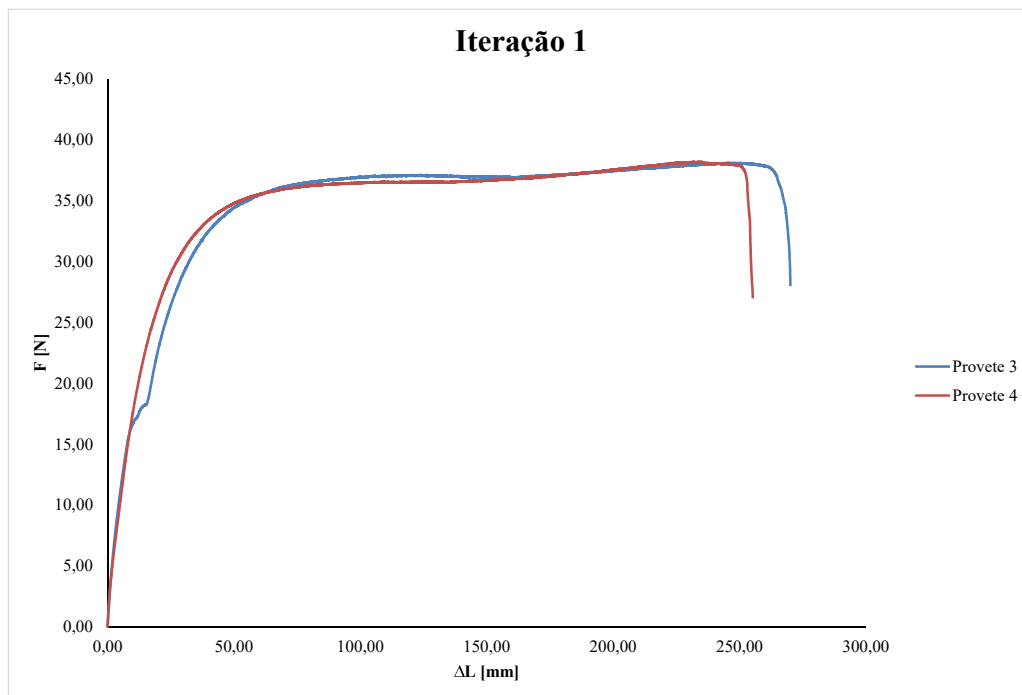
*Anexo B*

34	160	174	200,4		200,4
35	159	173	199,2		199,2
36	160	173	199,8		199,8
37	150	160	186		186
38	150	160	186		186
39	150	160	186		186
40	150	160	186		186
41	150	160	186		186
42	150	160	186		186
43	150	160	186		186
44	150	160	186		186
45	150	160	186		186
46	150	154	182,4		182,4
47	150	154	182,4		182,4
48	150	154	182,4		182,4
49	150	155	183		183
50	150	155	183		183
51	150	157	184,2		184,2
52	150	157	184,2		184,2
53	150	154	182,4		182,4
54	150	154	182,4		182,4
55	150	154	182,4		182,4

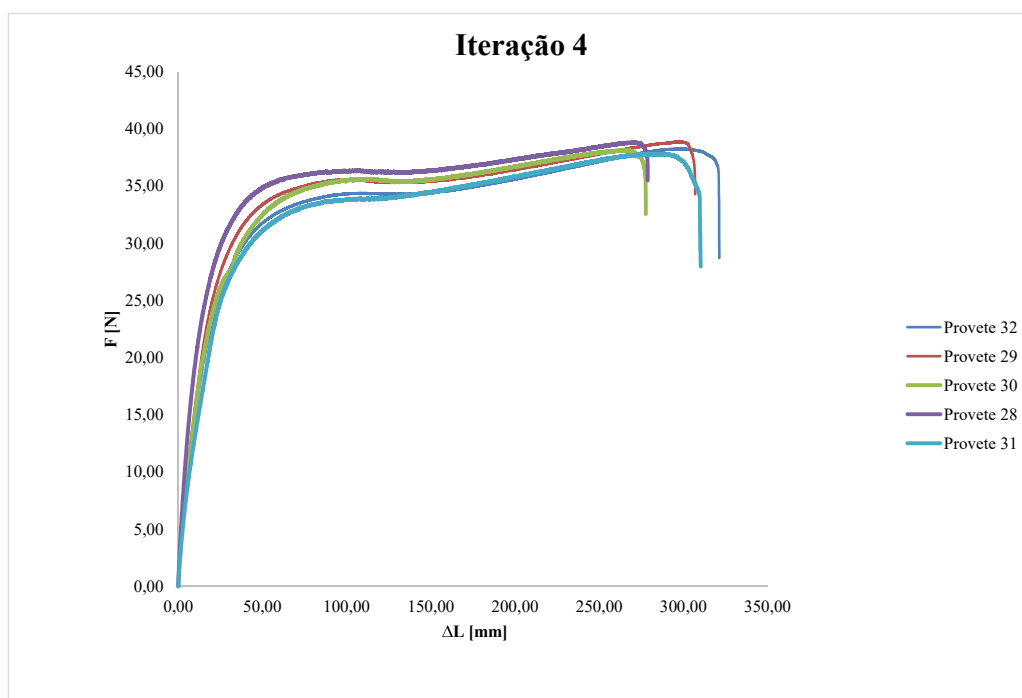
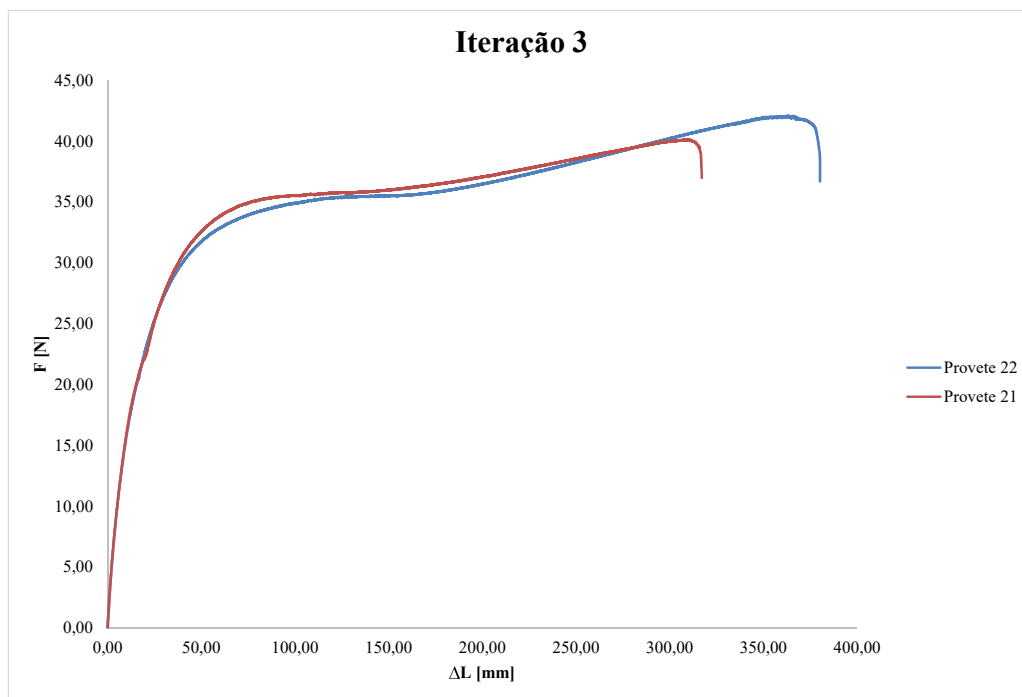


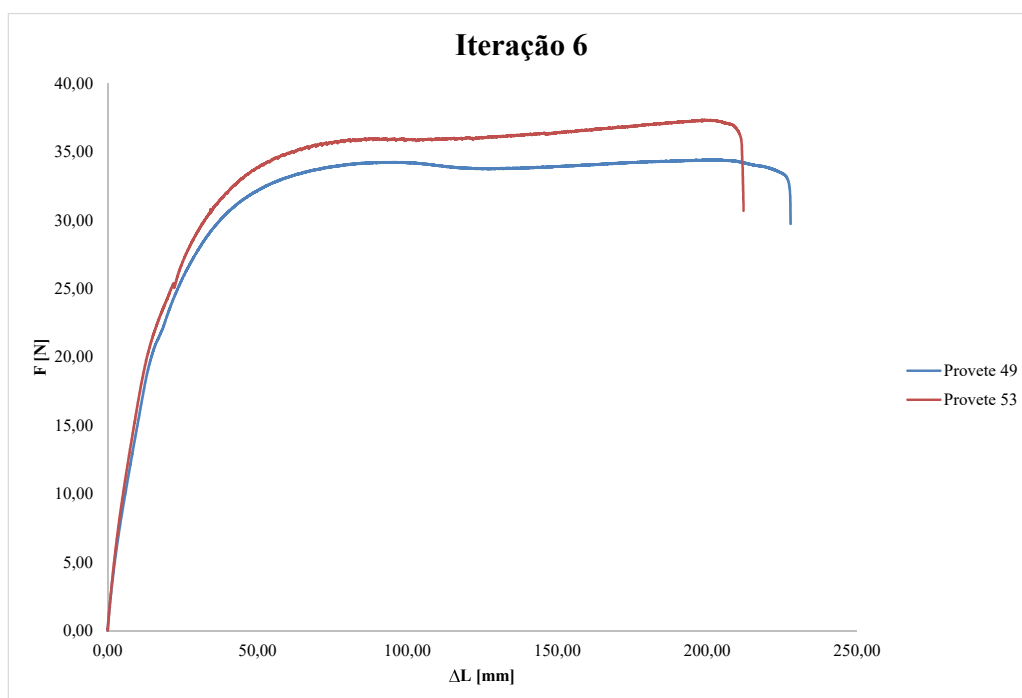
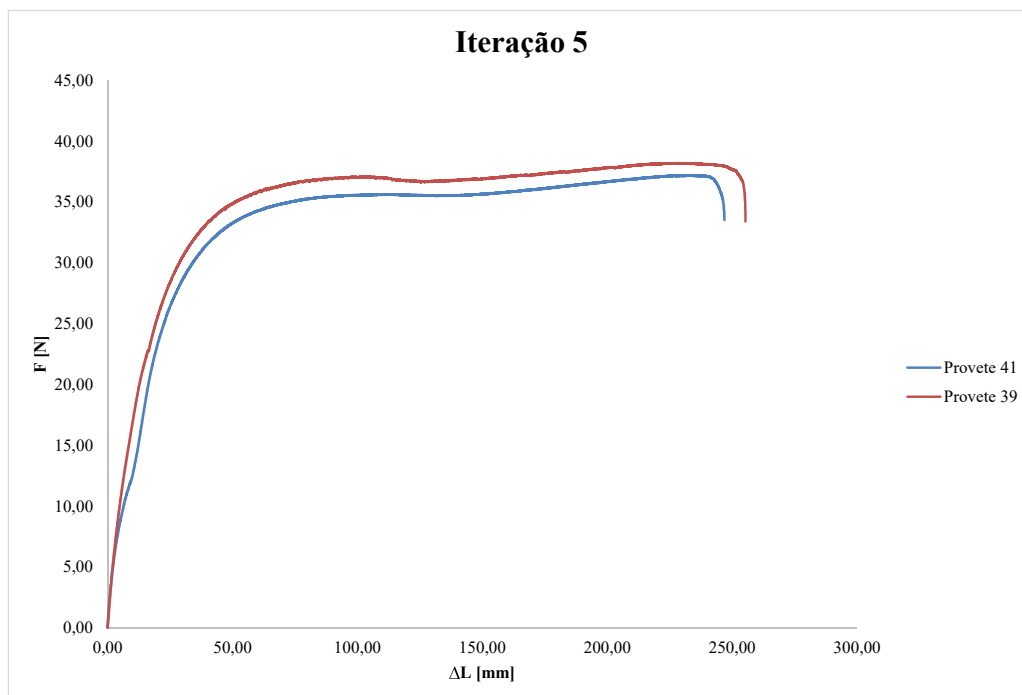
## Anexo C

Amostra	$b_1$ [mm]	$h$ [mm]	$F$ [N]	$\sigma$ [MPa]	$\Delta L$ [mm]	$\varepsilon$ [%]
Iteração 1						
Provete 3	10,03	4,16	38,10	0,91	270,14	223,26
Provete 4	10,02	4,14	38,19	0,92	255,24	210,94
Média	10,03	4,15	38,15	0,92	262,69	217,10
Desvio padrão	0,00	0,01	0,06	0,01	10,54	8,71
Iteração 2						
Provete 19	10,10	4,12	38,84	0,93	217,01	179,35
Provete 10	10,20	4,17	36,53	0,86	280,68	231,97
Média	10,15	4,15	37,69	0,90	248,85	205,66
Desvio padrão	0,05	0,02	1,63	0,05	45,02	37,21
Iteração 3						
Provete 22	10,17	4,27	42,08	0,97	380,24	314,25
Provete 21	10,27	4,38	40,11	0,89	317,08	262,05
Média	10,22	4,33	41,10	0,93	348,66	288,15
Desvio padrão	0,05	0,06	1,39	0,05	44,66	36,91
Iteração 4						
Provete 32	10,03	4,20	38,26	0,91	321,26	265,50
Provete 29	10,10	4,34	38,87	0,89	306,98	253,70
Provete 30	10,20	4,40	38,13	0,85	277,71	229,51
Provete 28	10,12	4,19	38,81	0,92	278,84	230,45
Provete 31	10,19	4,47	37,80	0,83	310,21	256,37
Média	10,07	4,27	38,57	0,90	314,12	259,60
Desvio padrão	0,04	0,07	0,43	0,02	10,10	8,35
Iteração 5						
Provete 41	10,07	4,09	37,19	0,90	246,88	204,03
Provete 39	10,10	4,13	38,19	0,92	255,34	211,02
Média	10,09	4,11	37,69	0,91	251,11	207,53
Desvio padrão	0,01	0,02	0,71	0,01	5,98	4,94
Iteração 6						
Provete 49	10,18	4,33	34,42	0,78	227,78	188,25
Provete 53	10,10	4,27	37,33	0,87	212,11	175,30
Média	10,14	4,30	35,88	0,82	219,95	181,77
Desvio padrão	0,04	0,03	2,06	0,06	11,08	9,16



## Anexo C







## Anexo D



## Cork Plastic Composite CPC-TE50

Material Properties	Method	Units	Result
Melt Flow Index (MFI)	ISO 1133	g/10 min.	1
Hardness	ASTM D2240	Shore A	53
Density (molded)	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	0,92
Tensile stress at break (molded)	ISO 527 -1/-2	MPa	1,1
Tensile strain at break (molded)	ISO 527 -1/-2	%	389
Impact resistance Izod	ISO 180	kJ/m <sup>2</sup>	NA
Abrasion resistance	DIN 53516	mm <sup>3</sup>	530

### Material information:

- Pre-Drying: **4h @ 80° C <- Absolutely necessary.**
- Base Material: TPE + Cork
- Additives: Polyolefin (PP/PE) base **colorants** can be added to the base material.
- Food regulation: NOT suitable for Food contact application.
- Recycling: 100% recyclable.

### Processing information:

- Temperatures: **from feeding 160°C ---> 180°C -- > 170°C nozzle** (indicative values, dependent of the cycle time and machine size).

**NOTE:** Use the lowest temperature possible to process in order to avoid the cork turn darker. The cork gets darker with high temperatures.

- Screw speed: **Low.**
- Injection speed: **Low-medium** (high speed increase the internal temperature, darkening the cork).
- Injection pressure: **Low.**
- Back pressure: **Low.**
- Cooling time: **bigger** than standard materials (cork is an Insulation material).

### Mold/Tool recommendations:

- Injection points/gates: **diameter bigger than 1,5mm** (the size of the cork granules is between 0,5 and 1,0 mm diameter).
- Injection runners: **“open”** to do not increase heat during the material flow.
- Hot-runners: **avoid to use**, the cork will remain inside.
- Engraved surfaces: **the cork will reduce** the texture/engraving on the molded piece.
- Mold/Tool cleaning: **the tools shall be cleaned after each production.** The cork release “sugar” during the injection that adheres to the mold surfaces.

## Anexo E



### Cubierta protectora

#### unidad de cierre (VV/VH)

Diámetro del tubo	mm	4
Fuerza de apertura para 5 bar	N	491
Fuerza de acercamiento para 5 bar	N	412

### Generalidades

Tiempo de marcha en seco (Euromap)		1,58 s - 178 mm
Potencia de accionamiento instalada	kW	5,5
Potencia instalada total (1)	kW	9,11 (22 M/A/V) 9,56 (22 D)
Presión del sistema hidráulico	bar	160
Presión alta	bar	215
Capacidad del tanque de aceite	L	115 105 (2)

### Dimensiones y pesos

		22 M/A/D	M/A VV	M/A VH
Largo de la máquina min.	mm	2280	1890	1840
Largo de la máquina max.	mm	2600	1890	1980
Ancho de la máquina	mm	810	815	815
Alto de la máquina	mm	1620	2946	1897 (3)
Superficie de montaje	m²	2,1	1,6	1,6
Peso total neto (sin carga de aceite)	kg	820	900	880
Peso total bruto (sin carga de aceite)	kg	940	1170	1105
Distribuidor de agua (manguera NW)				
Entrada y salida principal	—	R 1/2"		
Refrigeración del molde y de la zona de entrada	—	R 1/2"		
Nivel de presión acústica	dB (A)	74,5 (4)		

- (1) Plastificación standard  
 (2) Máquina VV y VH  
 (3) con cofia protectora  
 (4) DIN 45635

### Zonas de regulación de la temperatura

En el área del cilindro del husillo se mide la temperatura con termoelementos enchufables, con cierre de bayoneta.

**22 D** La máquina está adaptada como equipo estándar con 3 zonas de control de temperatura 2 (o opcionalmente 3) resistencias eléctricas de cinta reguladas con controladores de temperatura están utilizadas para regular la temperatura del cilindro del husillo.

**D** La temperatura de la boquilla se ajusta por su propio controlador de temperatura. Para la descripción de los reguladores de temperatura, ver el capítulo 3.2

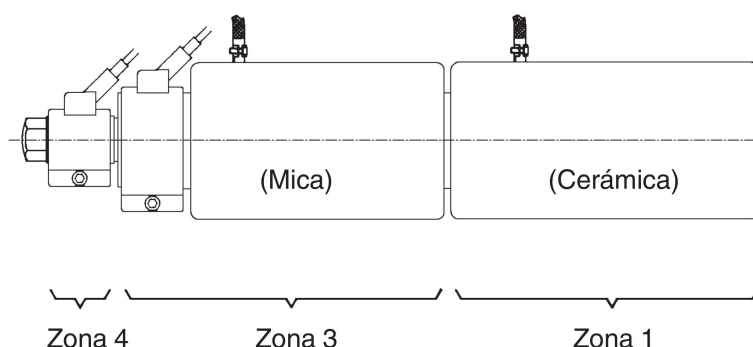
**M/A** Las resistencias del adaptador de boquilla trabajan de forma sincronizada con las resistencias próximas de la cámara.

**M/A/MV/AV/D** En su versión estándar, la máquina posee cuatro zonas de regulación de la temperatura. Todas las resistencias son enchufables y su sustitución es posible sin personal especializado.

### Asignación de las zonas de calefacción

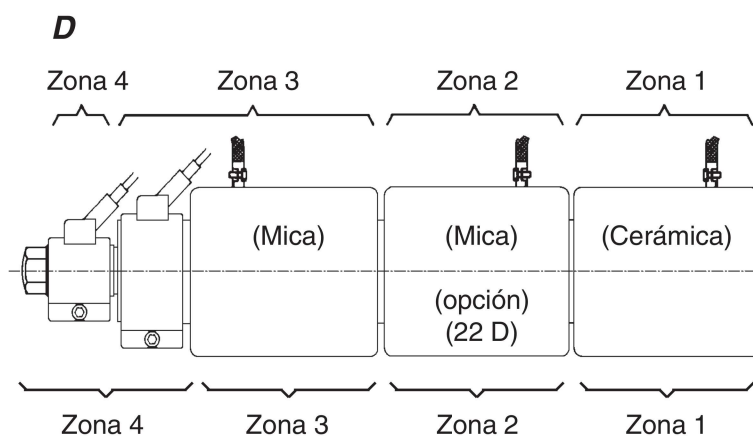
#### 22 D

Equipo estándar con 3 zonas de control de temperatura



#### M/A/MV/AV/D

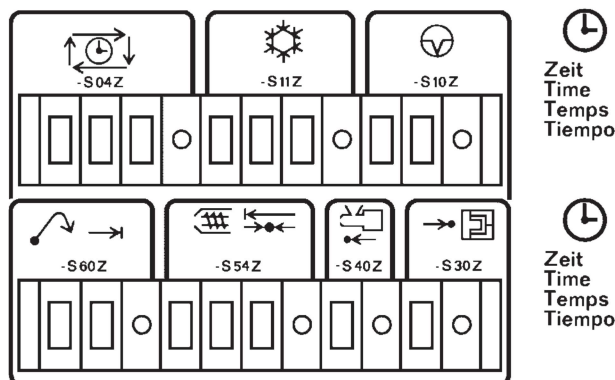
Equipo estándar con 4 zonas de control de temperatura



**M/A/MV/AV**

Entrada del valor teórico de temporización

Los siguientes valores teóricos de tiempo se pueden ajustar digitalmente en el panel de control:



**-S04Z**  
Tiempo de control del ciclo

Margen de ajuste de 1 a 999 s.

La lámpara indicadora roja indica que el dispositivo de control del tiempo de ciclo ha parado la máquina. La función de control del tiempo del ciclo es eficaz en el modo de servicio semiautomático y totalmente automático. La reposición y la nueva puesta en marcha del tiempo de control tienen lugar siempre al final de la operación de inyección en cuanto ha transcurrido el período de compresión -S54Z. El tiempo de control del ciclo -S04Z se utiliza igualmente para hacer el control de la producción y de la inyección. La función de control es eficaz en modo de servicio semiautomático y totalmente automático si se ha accionado el conmutador selector de compresión -S54PW. La máquina se para al transcurrir el tiempo de control del ciclo en aquellos casos en los que no se alcanza el interruptor final de compresión -B54W durante la operación de inyección porque, p. ej., se ha enfriado ya la boquilla o porque no se ha desmoldeado y expulsado una parte. Esta anomalía funcional se indica en la lámpara indicadora -H54.

**-S11Z**  
Tiempo de refrigeración

Margen de ajuste standard de 0,1 s hasta 99,9 s

Se puede preseleccionar un margen de ajuste agrandado de 1 s hasta 999 s en la placa del temporizador cuando se requieran tiempos de refrigeración superiores a 99,9 s, tales como, p. ej., al transformar elastómeros.  
(en tal sentido, véase Descripción de la placa de temporizador, capítulo 3.15).

La lámpara indicadora verde indica que se ha iniciado el retardo en el tiempo pero que aún no ha transcurrido.

**-S10Z**  
Período de pausa

Margen de ajuste de 0,1 s hasta 9,9 s.

El período de pausa en el modo de servicio totalmente automático y semiautomático se inicia después del primer ciclo en cuanto se ha llegado a la tecla limitadora „Molde abierto“ (-B11W) y los dispositivos de tiramacho o dispositivos de girar que pudiesen estar en servicio hayan suministrado su señal de acuse de recibo „Desplazado fuera“. El ciclo siguiente se inicia automáticamente sólo en el modo de funcionamiento totalmente automático. El período de pausa se ha de ajustar como mínimo 0,4 s mayor que el valor teórico de tiempo del expulsor en aquellos casos en los que el expulsor hidráulico deba trabajar con carrera múltiple.

### -S60Z Tiempo de expulsor

Margen de ajuste de 0,01 s a 0,99 s.  
Opcionalmente se puede elegir también el margen de ajuste de 0,1 a 9,9 s.

La lámpara indicadora verde indica que se ha iniciado el retardo en el tiempo pero que aún no ha terminado.

La secuencia de control exacta de la operación del ciclo del expulsor, al igual que las posibilidades de operación de carrera simple y de carrera múltiple se describen antes donde el conmutador selector de programa para el expulsor.

### -S54Z Período de presión posterior

Margen de ajuste de 0,1 s hasta 99,9 s.  
Si está accionado el conmutador selector de presión posterior -S54PW, se pone en marcha el tiempo de presión posterior (período de compresión) al accionar el interruptor final de presión posterior o bien, si se ha incorporado un control de compresión en función de la presión, al aparecer la señal de presión y pone fin con su señal de salida a la operación de inyección y de compresión.

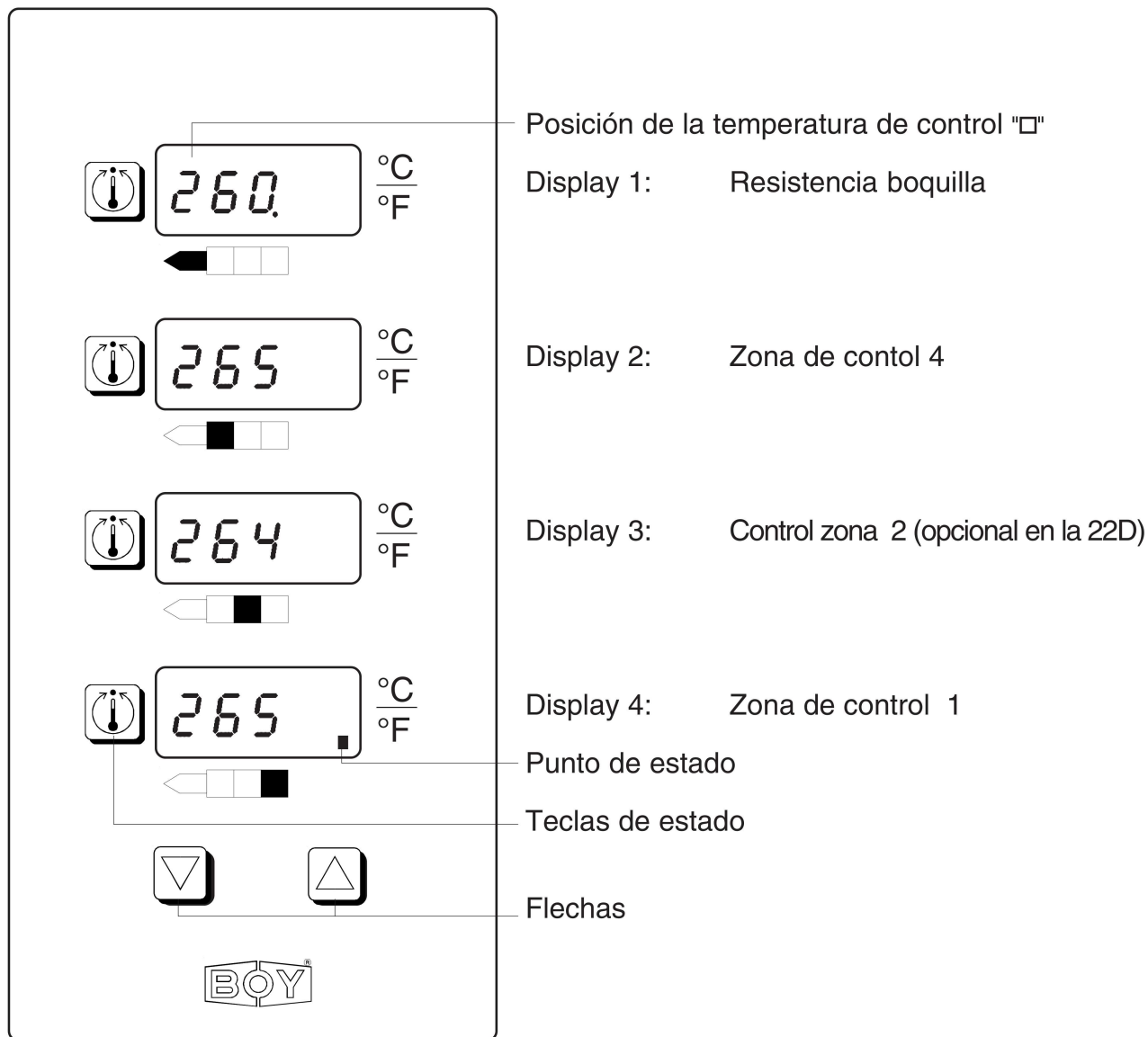
La lámpara indicadora verde indica que se ha iniciado el retardo en el tiempo pero que aún no ha transcurrido.





Al transformar termoplásticos se debe ajustar el período de compresión hasta que se haya solidificado la mazarota, lo que se aprecia por haberse parado el movimiento del husillo sin haber alcanzado el tope delantero, esto es, se recomienda operar con una reserva de material residual de algunos mm.

El temporizador -S54Z se pone en marcha ya al comenzar la inyección cuando no está puesto en circuito el conmutador selector de compresión. -S54P.



### 3.2.1 Panel de control del controlador de temperatura

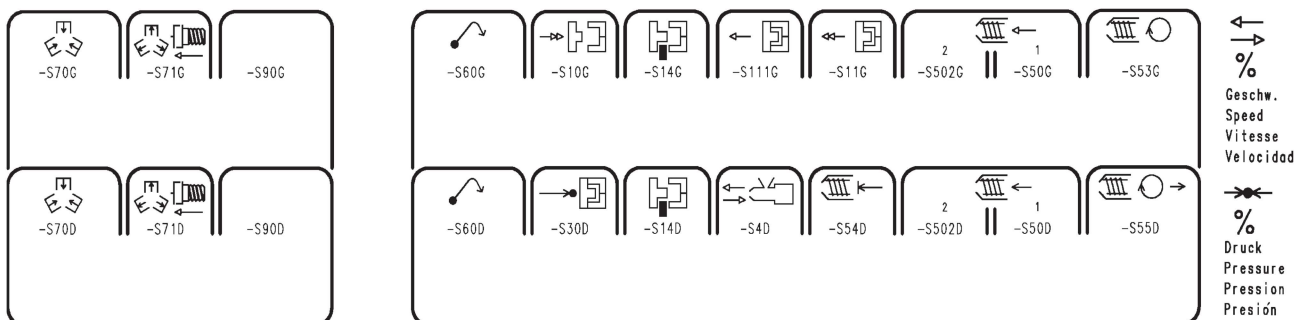


1. El valor real siempre esta en modo display cuando esta encendido. "sbr" aparece si se rompe un sensor.
2. Si aparece el punto de estado, significa que la zona correspondiente ha sido calentada
3. El punto de fijación  esta en modo display cuando se presionan las claves de estado.
4. El punto de fijación  puede ser cambiado con la ayuda de las flechas cuando una de las claves de estado ha sido pulsada  y  tenida sujeta.

**Todos los parametros solicitados estan preseleccionados por el fabricante.**

Los cambios de parametros estan descritos más abajo

La temperatura en las zonas de control puede ser reducida si sale un error.



#### Velocidades

-S70G	Velocidad de entrada del noyo
-S71G	Velocidad de salida de destornillar
-S90G	Para otros grupos adicionales
-S60G	Velocidad del expulsor
-S10G	Cerrado rápido
-S14G	Velocidad de seguro del molde
-S111G	Abrir lentamente la herramienta
-S11G	Velocidad de apertura
-S502G	Velocidad de inyección escalón 2
-S50G	Velocidad de inyección escalón 1
-S53G	No. de rev. del motor del husillo
-S51G	Velocidad de descompresión (se ajusta dentro del armario de distribución, véase 3.3/2)
-S4G	Velocidad de arranque de la tobera (se ajusta dentro del armario de distribución, véase 3.3/2)

#### Presiones

-S70D	Presión de entrada del noyo
-S71D	Presión de salida de destornillar
-S90D	Para otros grupos adicionales
-S60D	Presión del expulsor
-S30D	Presión de cierre
-S14D	Presión de seguridad del molde
-S4D	Presión de contacto de la tobera
-S54D	Presión posterior
-S502D	Presión de inyección escalón 2
-S50D	Presión de inyección escalón 1
-S55D	Presión de remanso 1)

1) Equipamento adicional